АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXIX

7
ВЫПУСК

ИЮЛЬ
1955

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

Т-06184 Подписано к печати 10/VIII.1955 г. Печ. л. 17,81 Уч.-изд. л. 19,2
Формат бумаги $70 \times 108^1/_{16}$. Бум. л. 6,5 Зак. 1512. Тираж 4450 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

АДДИТИВНОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

П. А. Голяков

Как показывают приводимые ниже данные, температура кипения веещества может рассматриваться как аддитивное свойство молекул. Адди-ивность температуры кипения вещества легче всего обнаружить на орга-ических соединениях, поскольку именно эти соединения позволяют вы-елить значительное число гомологических рядов, удобных для сопостав-ения температур кипения по различным членам этих рядов.

Аддитивность температуры кипения для таких гомологических рядов ожно установить несколькими способами. Один их этих способов заклю-ается в том, что для каждого члена определенного гомологического ряда аходится произведение температуры кипения (в градусах абсолютной кшалы) при нормальном атмосферном давлении на квадратный корень из олекулярного веса данного соединения. Сравнивая разности таких про-зведений для отдельных смежных членов гомологического ряда, нетрудно бедиться в том, что эти разности колеблются в довольно узких пределах.

К такому же выводу можно прийти, заменяя значения молекулярных есов общим числом валентных связей, содержащихся в данной молекуле. уществуют и другие способы обнаружения аддитивности температуры ипения вещества.

В частности, довольно хорошие результаты для многих гомологиче-ких рядов получаются, если по каждому члену ряда находить величины:

$$A = \frac{MT}{\sqrt{n}},$$

це M — молекулярный вес соединения, T — температура кипения веещества в °K, при нормальном атмосферном давлении, n — общее число алентных связей, содержащихся в данной молекуле.

Таблица 1

Соединение	T в °K	M	A	Δ
CH_4	111,7	16	447	—
C_2H_6	184,6	30	1011	564
C_3H_8	231,0	44	1532	521
C_4H_{10}	272,6	58	2076	544
C_5H_{12}	309,27	72	2624	548
C_6H_{14}	341,94	86	3171	547
C_7H_{16}	371,63	100	3716	545
C_8H_{18}	398,87	114	4259	543
C_9H_{20}	424,00	128	4797	538
$C_{10}H_{22}$	447,32	142	5330	533
$C_{11}H_{24}$	469,09	156	5859	529
$C_{12}H_{26}$	489,48	170	6382	523
$C_{13}H_{28}$	507,2	184	6880	498
$C_{14}H_{30}$	525,7	198	7397	517
$C_{15}H_{32}$	543,7	212	7916	519
$C_{16}H_{34}$	560,2	226	8422	506
$C_{17}H_{36}$	576,2	240	8926	504
$C_{18}H_{38}$	590,2	254	9406	480
$C_{19}H_{40}$	603,2	268	9875	469

После определения величин A для всех членов ряда, для которых кипение при нормальном атмосферном давлении не сопровождается распадом молекулы, находятся разности (Δ) величин A для каждой пары смежных членов ряда.

В табл. 1 приведены вычисленные величины Δ для н-алканов, причем величины A определены из формулы $A = T\sqrt{M}$.

При рассмотрении этой таблицы можно видеть, что разности Δ для отдельных членов ряда колеблются в сравнительно узких пределах. Среднеарифметическая величина, найденная из этих разностей, составляет $\Delta_{ср} = 523$.

Некоторые колебания величин Δ обуславливаются, повидимому, не только частными особенностями внутреннего строения молекул отдельных членов ряда, но и тем, что формула $A = T\sqrt{M}$ лишь в первом приближении отражает зависимость температуры кипения от молекулярного веса соединения. Эти колебания в известной мере могут быть объяснены также тем, что по отдельным членам ряда отсутствуют вполне надежные данные о температурах кипения.

Важно отметить, что величины Δ по мере увеличения молекулярного веса соединения монотонно уменьшаются, что особенно заметно на последних членах ряда.

В табл. 2 приведены вычисленные по той же формуле $A = T\sqrt{M}$ величины Δ для 1-алкенов.

Таблица 2

Соединение	T в °К	M	A	Δ
C_2H_4 . . .	169,3	28	896	—
C_3H_6 . . .	226,2	42	1466	570
C_4H_8 . . .	268,2	56	2007	541
C_5H_{10} . . .	302,17	70	2528	521
C_6H_{12} . . .	335,68	84	3077	549
C_7H_{14} . . .	365,84	98	3621	544
C_8H_{16} . . .	393,48	112	4164	543
C_9H_{18} . . .	419,07	126	4704	540
$C_{10}H_{20}$ . . .	442,77	140	5239	535
$C_{11}H_{22}$ . . .	464,87	154	5769	530
$C_{12}H_{24}$ . . .	485,56	168	6293	524

Монотонный характер изменения величин Δ здесь также наблюдается достаточно ясно. Среднеарифметическая величина, найденная по этим разностям, составляет $\Delta_{ср} = 540$.

Рассмотренные данные говорят о том, что температуры кипения в гомологических рядах н-алканов и 1-алкенов, являются аддитивной величиной.

Группе CH_2 в обоих рядах соответствует величина Δ, колеблющаяся в довольно узких пределах.

ВЫВОДЫ

Показано, что температура кипения в рассмотренных рядах органических соединений является аддитивным свойством вещества и позволяет: а) устанавливать более правильно температуры кипения для отдельных членов гомологических рядов, особенно в тех случаях, когда эти температуры приводятся в литературе заметно отличающимися для одного и того же вещества; б) на основании известных величин Δ для отдельных гомологических рядов возможно производить приближенные расчеты температур кипения веществ — членов этих рядов.

Поступила
27.IX.1952

ЭНТРОПИЯ И СТЕПЕНЬ НЕОБРАТИМОСТИ ПРОЦЕССОВ

Л. Э. Левин

Основное различие между обратимыми и необратимыми процессами заключается, как известно, в том, что в обратимых процессах получается максимальная работа, а в необратимых получаемая работа всегда меньше максимальной. Из этого следует, что необратимые процессы могут сколь угодно близко приближаться к обратимым, как к своему пределу, и степень этого приближения или степень необратимости может быть различной в зависимости от количества работы, потерянной во время процесса. Можно представить другой предельный случай, когда процесс максимально удален от обратимого, что, очевидно, произойдет, когда не будет произведено никакой работы; степень необратимости такого процесса должна быть максимальной.

Очевидно, что энтропия, являясь мерой необратимости, не может служить также мерой для степени необратимости процесса, и что следует различать эти две величины. Для выяснения различия между ними рассмотрим следующий случай.

Пусть работает обратимый гальванический элемент при очень малой силе тока; этот процесс будет протекать весьма близко к обратимому, и полученная работа будет лишь немного меньше максимальной. В результате процесса произойдет некоторый прирост энтропии ΔS_1. Всегда можно осуществить другой необратимый процесс без совершения работы, например, путем перевода некоторого количества тепла от тела с температурой T_1 к телу с более низкой температурой T_2, который даст такой же прирост энтропии ΔS_1. Несмотря на одинаковый прирост энтропии, степень необратимости обоих этих процессов не будет одинакова; первый процесс лишь незначительно отличается об обратимого, а второй уже достиг предела необратимости, поскольку в результате процесса не совершено никакой работы.

Степень необратимости процесса связана с количеством полученной работы и возрастает, если работа уменьшается от максимальной до нуля. Поэтому степень необратимости должна представлять величину, которая показывает, какая доля возможной для использования работы оказалась потерянной.

Рассмотрим некоторую изолированную систему, состоящую из нагревателя с температурой T_1, холодильника с температурой T_2 и рабочего тела. Возьмем от нагревателя определенное количество тепла Q_1 и определим, какими различными способами может быть использовано это количество тепла в заданных температурных пределах T_1 и T_2. Проведем для этого с системой ряд круговых процессов*. Если процесс будет проведен обратимо, то взятое от нагревателя тепло Q_1 частью превратится в максимальную работу A_m, другая же часть его Q_2 перейдет к холодильнику.

Если же круговой процесс будет проведен необратимо, то взятое от нагревателя тепло Q_1 распределится иначе. Будет получена работа $A < A_m$ и к холодильнику перейдет количество тепла $Q_2' > Q_2$. Тогда

* Предполагается, что после каждого процесса система обратимо возвращается в исходное состояние.

$A_m - A = Q_2' - Q_2$ и энтропия процесса ΔS будет равна

$$\Delta S = \frac{Q_2'}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} = \frac{A_m - A}{T_2}. \quad (1)$$

Проведем с системой бесконечный ряд последовательных процессов, отбирая от нагревателя каждый раз одно и то же количество тепла* и проводя процессы таким образом, чтобы в каждом следующем процессе совершалась работа на dA меньшая, чем в предыдущем. Назовем такой ряд последовательных процессов «совокупностью» процессов Q_{12}, где Q обозначает постоянное количество тепла, отбираемое каждый раз от нагревателя, а индексы 1 и 2 — температурные пределы T_1 и T_2. Тогда во взятой совокупности работа A будет пробегать все значения от A_m до нуля, количество тепла, отданное холодильнику, будет возрастать от Q_2 до Q_1, а энтропия процесса — от нуля до максимального ее значения ΔS_m.

Таким образом осуществленная совокупность процессов охватывает все возможные способы использования данного количества тепла Q_1 в данных температурных пределах.

Подобного рода последовательный характер изменения процесса в данной совокупности в сторону возрастания энтропии обозначим термином «деградация» процесса.

Пределом такой деградации будет последний процесс взятой совокупности, в котором работа равна нулю, а энтропия достигла максимального значения ΔS_m. Очевидно, что этот процесс эквивалентен простому переходу количества тепла Q_1 от температуры T_1 к температуре T_2. Назовем его предельно-необратимым процессом. Энтропия его составит

$$\Delta S_m = \frac{Q_1}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} = \frac{A_m}{T_2}. \quad (2)$$

Таким образом во взятой совокупности, наряду с обратимым и необратимым процессами, следует различать также и предельно-необратимый процесс**, работа которого равна нулю, а энтропия максимальна для данной совокупности.

Докажем следующее положение: всякий необратимый круговой процесс можно представить как сумму двух процессов — обратимого и предельно-необратимого.

Проведем необратимый процесс (a). Возьмем от нагревателя при температуре T_1 количество тепла Q_1; часть этого тепла в результате процесса превратится в работу A и другая часть Q_2' перейдет к холодильнику при температуре T_2. Тогда

$$A = Q_1 - Q_2', \quad (3)$$

$$\Delta S = \frac{Q_2'}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1}. \quad (4)$$

---

* См. сноску на стр. 1147.

** Термин «предельно-необратимый» заимствован нами у М. Х. Карапетьянца [1], однако смысл его несколько изменен. М. Х. Карапетьянц применяет этот термин к таким изотермическим процессам, в которых совершается минимальная работа, причем, в общем случае, величина последней ограничена условием

$$\int_1^2 PdV \leqslant A < -\Delta F.$$

Таким образом, по М. Х. Карапетьянцу, в предельно-необратимом процессе совершается работа против внешнего давления.

В настоящей статье этот термин относится к таким процессам, в которых вообще не совершается работа. Следовательно, изотермический процесс может быть предельно-необратимым, если он одновременно является изохорическим.

В результате процесса от нагревателя взято тепло Q_1, холодильнику отдано Q_2', совершена работа A, и энтропия возросла на ΔS.

Придем к тому же результату путем последовательного проведения двух процессов — обратимого процесса (b) и предельно-необратимого (c), при тех же температурах T_1 и T_2.

Обратимый процесс (b) всегда можно осуществить таким образом, чтобы получить работу A такую же, как в процессе (a), причем от нагревателя будет взято количество тепла Q_{1b} и холодильнику отдано Q_{2b}. Тогда

$$A = Q_{1b} - Q_{2b}, \tag{5}$$

$$\Delta S_b = \frac{Q_{2b}}{T_2} - \frac{Q_{1b}}{T_1} = 0. \tag{6}$$

Количество тепла Q_{1b} всегда меньше Q_1, что легко показать*.

Поэтому в нагревателе останется еще количество тепла

$$Q_c = Q_1 - Q_{1b}. \tag{7}$$

Передадим это тепло от нагревателя к холодильнику предельно-необратимым процессом (c) без совершения работы. Тогда

$$\Delta S_c = \frac{Q_c}{T_2} - \frac{Q_c}{T_1}. \tag{8}$$

Из (3), (7) и (5) имеем

$$Q_2' = Q_1 - A = Q_c + Q_{1b} - A = Q_c + Q_{2b}. \tag{9}$$

Из (6), (8), (7) и (9) имеем

$$\Delta S_b + \Delta S_c = \frac{Q_{2b}}{T_2} - \frac{Q_{1b}}{T_1} + \frac{Q_c}{T_2} - \frac{Q_c}{T_1} = \frac{Q_2'}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1}$$

и на основании (4)

$$\Delta S_b + \Delta S_c = \Delta S_c = \Delta S. \tag{10}$$

Таким образом в результате процессов (b) и (c) получен такой же результат, как и от процесса (a). Следовательно, процесс (a) эквивалентен сумме процессов (b) и (c).

Процессы (b) и (c) можно рассматривать, как обратимую и предельно-необратимую составляющие необратимого процесса (a). Следовательно, можно определить долю необратимости в этом процессе. Необратимость процесса (a) характеризуется его энтропией $\Delta S = \Delta S_c$. Если осуществить деградацию процесса (a), то его обратимая составляющая (b) будет убывать и в пределе работа процесса станет равной нулю. Составляющая (c), наоборот, начнет возрастать и в пределе станет эквивалентной процессу (a), и, таким образом, последний станет предельно-необратимым. В этом случае энтропия процесса (a) возрастет до максимального значения ΔS_m. Поэтому доля необратимости данного процесса (a) будет представлять

* Если бы в процессе (a) тепло Q_1 было использовано обратимо, была бы получена максимальная работа A_m. Тогда

$$Q_1 = A_m \frac{T_1}{T_1 - T_2}.$$

В обратимом процессе (b) максимальная работа равна A, поэтому

$$Q_{1b} = A \frac{T_1}{T_1 - T_2},$$

и так как $A_m > A$, то и $Q_1 > Q_{1b}$.

отношение энтропии данного процесса, к максимальной энтропии этого процесса после его деградации. Если обозначить степень необратимости через q, то

$$q = \frac{\Delta S}{\Delta S_m}. \tag{11}$$

На основании (10), (8) и (2) имеем

$$q = \frac{Q_c}{Q_1}. \tag{12}$$

Подставив в (11) уравнения (1) и (2), получим

$$q = \frac{A_m - A}{A_m}. \tag{13}$$

Уравнения (11), (12) и (13) показывают, что степень необратимости представляет собой:

1. Отношение прироста энтропии данного процесса к максимальному приросту энтропии того же процесса после его деградации.

2. Отношение количества тепла, затраченного в предельно-необратимой составляющей данного процесса, к полному количеству тепла, затраченному в процессе.

3. Отношение потерянной работы к максимальной работе процесса.

Как видно из (11), энтропия может служить мерой для степени необратимости процесса, но только в пределах данной совокупности, поскольку в этих пределах знаменатель выражения (11) является величиной постоянной. Однако при сравнении процессов, принадлежащих к разным совокупностям, энтропия не может служить мерой для степени необратимости.

Для различных типов процессов степень необратимости q будет иметь следующие значения.

1. Обратимый процесс $q = 0$.

2. Необратимый процесс $1 > q > 0$.

3. Предельно-необратимый процесс $q = 1$.

Таким образом величина q представляет собой количественное выражение степени необратимости процесса. Наряду с величиной возрастания энтропии ΔS, которая является мерой необратимости, обе эти величины дают полную характеристику необратимого течения данного процесса.

Интересно отметить связь, которая существует между степенью необратимости и скоростью процесса.

Рассматривая различного типа процессы, можно констатировать, что обе эти величины для каждой данной совокупности всегда изменяются в одинаковом направлении. Причина этого в том, что скорость процесса всегда растет с увеличением разности между движущими силами процесса и силами сопротивления. Но с увеличением этой разности количество получаемой работы уменьшается, и, следовательно, степень необратимости также растет.

В качестве примера подобной зависимости можно привести электрохимические процессы. Работа гальванического элемента протекает обратимо при бесконечно малой силе тока. По мере увеличения силы тока скорость процесса растет, но вместе со скоростью растет также степень необратимости процесса, так как количество работы, получаемой от гальванического элемента, уменьшается.

Точно так же изотермическое расширение газа в цилиндре с поршнем протекает обратимо, если давление газа всегда равно внешнему давлению на поршень. В случае уменьшения внешнего давления скорость поршня увеличивается, работа расширения газа уменьшается и возрастает степень необратимости процесса.

Существование такой зависимости позволяет предположить, что для каждого процесса данной совокупности, при данной степени необрати-

мости должен существовать верхний предел скорости, который не может быть превзойден без соответствующего увеличения степени необратимости. Это предположение не распространяется на процессы, принадлежащие разным совокупностям.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что необходимо различать меру необратимости и степень необратимости процесса. Мерой необратимости является энтропия, между тем степень необратимости выражается другой величиной.

2. Дано количественное выражение для степени необратимости процесса.

3. Рассмотрены предельно-необратимые процессы как случай необратимых процессов, работа которых равна нулю.

Поступила
7.I.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика, Госхимиздат, 1949.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ДРУГИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ИЗОЛЯТОРОВ. II

Н. В. Риль

Результаты, излагавшиеся в предыдущем сообщении [1], сводятся к следующему.

При термическом расщеплении молекулы на два иона вероятность рекомбинации этих двух ионов друг с другом значительно превышает вероятность рекомбинации с каким-нибудь из других ионов (преобладание мономолекулярной рекомбинации). Это справедливо только для тех твердых органических изоляторов, проводимость которых достаточно мала ($< 10^{-15}$).

Вследствие этого температурная зависимость проводимости таких веществ изображается формулой:

$$\varkappa = \varkappa_0 e^{-B/kT} \quad (1)$$

без фактора 2 перед выражением kT. Здесь B — не энергия активации, а энергия ионизации, т. е. разность свободных энергий ионизированного и нейтрального состояний.

Эксперимент показывает, что величина B имеет очень малые значения даже в том случае, если пользоваться не формулой (1), а аналогичной формулой с фактором 2 перед выражением kT. Формула (1) дает еще в два раза меньшие значения энергии ионизации B. Для исследованных веществ получаются значения B порядка всего лишь нескольких десятых электрон-вольта, т. е. более чем на один порядок меньшие, чем энергия ионизации тех же молекул в свободном (газообразном) состоянии. Это обстоятельство заслуживает особого внимания и требует специального объяснения. (Подчеркнем здесь еще раз, что опыты опровергают участие в этом эффекте веществ примеси с низкой энергией ионизации.) Энергия ионизации B оказывается, по крайней мере, у нафталина не зависящей от напряженности поля. Далее, у всех исследовавшихся нами твердых органических изоляторов резко выражен «эффект Поуля» (возрастание проводимости в полях высокой напряженности). Это возрастание обусловлено не ударной ионизацией (как показали специальные опыты на нафталине и антрацене).

Прежде чем обратиться к уточнению этих выводов и выяснению вопросов, оставшихся еще открытыми, представим себе в наглядной форме поведение молекулы и возникших из нее ионов во времени. Так как величина энергии ионизации имеет малое значение, то и энергия активации B^* процесса ионизации должна быть относительно малой величиной. Вероятность $z_1 e^{-B^*/kT}$ перехода молекулы в ионизированное состояние должна быть, следовательно, настолько большой, что каждая молекула ионизируется термически много раз в секунду. Но вследствие высокой вероятности $z_2 e^{-B^{**}/kT}$ обратной реакции (рекомбинации) возникшая пара ионов воссоединяется через очень короткий промежуток времени τ_i и образует опять нейтральную молекулу. Если среднее время жизни молекулы в нейтральном состоянии обозначить через τ_n, то отношение τ_i/τ_n

авно отношению числа ионизированных молекул к числу неионизированных, т. е. относительной концентрации c_r:

$$\frac{\tau_i}{\tau_n} = \frac{z_1 e^{-B^*/kT}}{z_2 e^{-B^{**}/kT}} \doteq \frac{z_1}{z_2} e^{-B/kT} \doteq c_r. \quad (2)$$

ак как $\tau_i \ll \tau_n$, то наибольшую часть времени молекула пребывает в ейтральном состоянии; но, тем не менее, она ионизируется много раз в сеунду, быстро возвращаясь каждый раз в нейтральное состояние. Рекомбинация происходит в большинстве случаев раньше, чем возникшая пара онов успела разойтись. Таким образом мы получаем картину многократно озникающих и опять исчезающих пар ионов. Назовем их «короткоживущими ионными парами».

Обратимся теперь к следующим трем невыясненным вопросам:

1. Почему энергия ионизации B имеет в конденсированной фазе малые начения?

2. Что является причиной эффекта Поуля?

3. Почему энергия ионизации B твердого нафталина не зависит от апряженности поля?

Пусть расстояние между двумя соседними молекулами будет r. Если роизойдет термическая ионизация молекулы и эта молекула отдаст лектрон (или протон) соседней молекуле (т. е. образуется «ионная пара»), о потенциальная энергия возрастет до какой-то величины B', которая вляется энергией образования ионной пары. Чтобы переместить электрон или протон) с соседней молекулы на какую-нибудь бесконечно удаленую молекулу и получить таким образом пару не зависимых друг от друга онов, могущих участвовать в проводимости, надо затратить еще некотоую дополнительную энергию B'' для преодоления электрического поля, ействующего между ионом и остаточным ионом. Эту энергию можно ценить по закону Кулона. Она равна

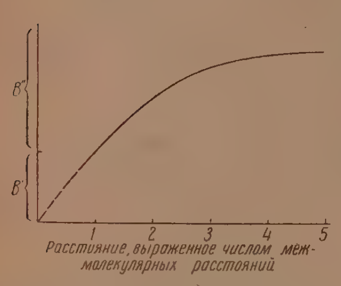
$$B'' = \frac{e^2}{Dr},$$

де D — диэлектрическая постоянная среды, а e — элементарный заряд. Рассчитаем числовое значение этой дополнительной энергии, приняв для расстояния r между ионами «ионной пары» (т. е. для расстояния между двумя соседними молекулам) какое-нибудь правдоподобное значение, например $5 \cdot 10^{-8}$ см. При $D = 2{,}5$ получается, что для того, чтобы удалить электрон (или протон) с соседней молекулы в бесконечность, требуется энергия $B'' \approx 1{,}3$ eV. Это — весьма большая величина, значительно превышающая даже величину B, получающуюся из температурной зависимости проводимости.

Мы должны уточнить теперь понятие «энергия ионизации». Мы видим, что энергия, требующаяся для первого шага ионизации, т. е. для перехода электрона (или протона) с диссоциирующей молекулы на соседнюю составляет относительно малую часть (порядка одной трети) всей энергии ионизации. Мы увидим, что величина B (равная у нафталина 0,7 eV), которую мы интерпретировали до сих пор как «энергию ионизации», в действительности представляет собой лишь энергию образования короткоживущей ионной пары (т. е. энергию, которая затрачивается на переход электрона или протона с расщепляющейся молекулы на соседнюю молекулу). Для нафталина получаются следующие числовые соотношения (см. рисунок):

Энергия образования «ионной пары» (B')	0,7 eV
Энергия, требующаяся, чтобы развести катион и анион этой пары на бесконечное расстояние	1,3 eV
Полная энергия ионизации	2eV

Энергия ионизации в 2 eV для молекулы в кристалле вполне совме стима с энергией ионизации, наблюдаемой для молекул этого типа в сво бодном (газообразном) состоянии; так как энергия ионизации в конденси рованной фазе снижена по сравнению со свободной молекулой на фактор D (диэлектрическую постоянную)*, то (при $D = 2,5$) для свободной мо лекулы получается энергия ионизации $2 \cdot 2,5 = 5$ eV. Это значение уже мало отличается от действительно измеренных значений энергии ионизации свободных молекул типа нафталина. Не трудно подобрать правдоподобные значения r, чтобы получить еще лучшее совпадение. Итак, если считать величину B не за полную энергию ионизации, а за энергию образования ионной пары, то становится ясным, почему величина B имеет у интересующих нас веществ столь малые значения.



Кривая показывает кулоновскую энергию, затрачиваемую при удалении иона от анти-иона на 2, 3, 4 и 5 межмолекулярных расстояний. B' — энергия, требующаяся для образования «ионной пары». (У нафталина $B' = 0,7$ eV, а $B'' \approx 1,3$ eV)

Все рассуждения и расчеты, проведенные в предыдущем сообщении, в сущности основаны на предпосылке, что B является энергией образования ионной пары (а не полной энергией ионизации). Если бы не придерживаться этой предпосылки, то наше обоснование мономолекулярного характера рекомбинации было бы недостаточным. Мы не подчеркивали эту предпосылку в предыдущем сообщении только потому, что там вообще еще не говорилось о различии между образованием ионной пары и «полной» ионизацией.

Нетрудно понять, почему в экспериментальную величину B входит только энергия образования ионной пары, а не полная энергия ионизации. Переход электрона (или протона) с «соседней» молекулы на следующую, более отдаленную молекулу и, тем более, дальнейшие переходы на еще более отдаленные молекулы уже не связаны с преодолением высоких энергетических барьеров. Поэтому возрастание вероятности этих переходов с температурой настолько мало, что мы не наблюдаем его наряду с температурным возрастанием числа ионных пар.

Этим же объясняется и наличие эффекта Поуля. Еще давно (в работах [2, 6, 7, 8] подчеркивалось, что наложение сильного поля должно увеличивать степень ионизации и что, по всей вероятности, этот эффект основан на снижении внешним полем потенциальных барьеров и разности энергий ионизированного и нейтрального состояний. Однако применение этого представления сталкивается с трудностью, если считать, что ионизация — это переход электрона с одной молекулы на соседнюю молекулу. Расстояние между соседними молекулами имеет порядок 10^{-8}—10^{-7} см, а разность потенциалов внешнего поля на таком малом отрезке не может превышать 10^{-2} V/см ($= 10^5 V \cdot 10^{-7}$ см). Даже если учесть, что энергия ионизации снижена в конденсированной фазе на фактор D (диэлектрическую постоянную), то этим упомянутая трудность все еще не устраняется, тем более что эффект Поуля заметен уже при напряженности поля порядка 10^3 V/см. Но эта трудность отпадает, если представить себе, что внешнее поле снижает не энергию образования ионной пары (т. е. величину B'), а только энергию B'', требующуюся для того, чтобы «раздвинуть» анион и катион на большее расстояние друг от друга. Так как эта энер

* Между ионами «ионной пары», а также и между «раздвинутыми» ионами действует электрическое поле («внутреннее поле» [2—5]), поляризирующее молекулы, находящиеся между ионами и рядом с ними. Эта поляризация противоположна тому смещению зарядов, которое произошло при ионизации, т. е. поляризация снижает энергию ионизации. Энергия снижается, по крайней мере, на фактор, равный диэлектрической постоянной вещества [6].

ия не сконцентрирована пространственно на отрезке порядка 10^{-8} см, «размазана» на отрезок гораздо большего порядка, то разность потенциала внешнего поля на таких больших отрезках оказывается сравнимой энергией B''. Поэтому энергия B'' должна претерпевать заметное снижение при увеличении напряженности внешнего поля.

Так как напряженность внешнего поля снижает только величину B'', не величину B' (равную экспериментальной величине B), то естественно, о мы не наблюдаем снижения величины B в сильных полях. Заметим, днако, что независимость B от силы поля еще недостаточно обоснована в спериментальном отношении. Может быть, если не у нафталина, то других интересующих нас веществ такая зависимость все-таки имеется. артина, представленная выше, хотя и позволяет понять независимость личины B от силы поля, но отнюдь не исключает возможности наличия кой зависимости.

Отметим еще, что, говоря о «расстоянии» r между двумя соседними молекулами отождествляя это расстояние с расстоянием между катионом и анионом в «ионной ре», мы допускаем, разумеется, значительную неточность. Во-первых, «расстояние» жду двумя большими молекулами в кристалле является вообще величиной условй; она принимает определенное, точное значение лишь в том случае, если договоться, о расстоянии каких точек молекул идет речь. Во-вторых, расстояние между рядами катиона и аниона может быть значительно меньше, чем средние расстояния жду аналогичными точками двух соседних нейтральных молекул, потому что между рядами действуют силы притяжения. Но для нашей аргументации существенно лишь что расстояние между «соседними» зарядами ни в коем случае не может быть боль- чем то значение ($5 \cdot 10^{-8}$ см), которым мы пользовались.

Представление, к которому нас приводит анализ поведения твердых органических оляторов, имеет большое сходство с представлениями Бьерума [8] и Онзагера [9] механизме ионизации слабых электролитов. Эти авторы пользуются представлением «проассоциированных» ионах, т. е. ионных парах. Плэмле [10] и Пао [11] пришли основании своих опытов на жидких органических изоляторах (гептане) к аналогичм выводам. Эти авторы обращали внимание главным образом на зависимость тот от напряжения (эффект Поуля). Приводимые ими экспериментальные факты говорят, же как и наши наблюдения, против решающего участия в этом эффекте эффекта олодной эмиссии» электродов и ударной ионизации, а также и против участия ионов имеси в проводимости достаточно чистых жидких изоляторов. Мы подошли к пробме с другой стороны, рассматривая в первую очередь самое начало термической низации, что и привело нас к выводу о преобладании мономолекулярной рекомбиции и существовании в твердых органических изоляторах «короткоживущих ионх пар». Аналогичность эффектов в жидких и твердых изоляторах, разумеется, раниченна. Но все же многие наблюдения и выводы, полученные, с одной стороны, жидких, а, с другой стороны, на твердых органических изоляторах, существенно дкрепляют друг друга.

Как уже отмечалось в предыдущем сообщении, при расплавлении моноисталла нафталина, а также и при расплавлении особо чистого антрана и парафина мы наблюдаем скачкообразное увеличение провомости (у нафталина в 10^4 раз, а у парафина примерно в 10^3 раз). Но мпературная зависимость проводимости не претерпевает существенго, скачкообразного изменения. С точки зрения представлений, изложенных выше, нетрудно понять это поведение. Энергия образования «короткоживущей ионной пары» из нейтральной молекулы (т. е. величина не может существенно измениться при расплавлении. Поэтому темпетурная зависимость проводимости и не претерпевает существенного менения. Но подвижность ионов и вероятность того, что катион и анион нной пары разойдутся на большое расстояние и станут «свободными» нами, должна быть в жидкости на много порядков больше, чем в твердом ле. Поэтому проводимость интересующих нас изоляторов и претерпеет при расплавлении резкий скачок вверх.

Попытаемся получить представление о порядке равновесной концентрации «коткоживущих ионных пар», концентрации «свободных» ионов и подвижности ионов интересующих нас веществах. Отметим сразу же, что концентрацию «свободных» нов нельзя считать строго определенной величиной, так как эта величина может еть определенное физическое значение лишь в том случае, если предварительно договориться, что мы понимаем под «свободным» ионом. Ион, покинувший ионную пару,

является в различной степени «свободным» в зависимости от расстояния, на котор… он удалился от противоположно заряженного иона. Такая же неопределенность имеет… ся и в отношении величины «подвижности». Вероятность распада ионных пар на «сво… бодные» ионы и подвижность ионов суть величины, сопряженные друг с другом. П… произведение вероятности нахождения иона ионной пары в «свободном» состояни… (f) на «подвижность» (v) имеет определенный физический смысл, независимо от специал… ных условий. Это произведение (fv) выражает усредненный сдвиг ионов с их мест в ио… ных парах в направлении к электродам в единицу времени в поле напряженность… 1 V/см.

Проведем расчет для нафталина. Так как энергия образования ионно… пары из нейтральной молекулы равна $B = 0,7$ eV, то относительная концентраци… ионных пар должна быть [согласно формуле (2)]

$$c_r = \frac{z_1}{z_2} e^{-0,7/kT}. \quad (3)$$

За неимением других данных, примем, условно, что $\frac{z_1}{z_2} \approx 1$. Тогда получаем относи… тельную концентрацию ионных пар

$$c_r \approx 10^{-12}. \quad (4)$$

В обычной формуле, связывающей проводимость $\varkappa$ с объемной концентрацией ионо… c_V и их подвижностью v:

$$\varkappa = c_V ve = Nc_r ve \quad (5)$$

(где N — число молекул в 1 см³, а e — элементарный заряд), будем подразумевать под c_r вместо относительной концентрации ионов относительную концентрацию ионных пар. Тогда, согласно сказанному выше, мы должны заменить величину v в формуле (5) на произведение fv. Получаем

$$\varkappa = Nc_r fve. \quad (6)$$

Вставив примерные величины для нафталина, получаем $fv \approx 10^{-9}$. Это означает, что (при условии $z_1/z_2 \approx 1$) в поле 0 — 1 V/см средний сдвиг ионов с их мест в ионных пара… в направлении к электродам составляет 10^{-9} см/сек.

Неудивительно, что этот сдвиг имеет столь малую величину, так как он опреде… ляется и ограничивается не только подвижностью в обычном смысле этого понятия, но и вероятностью «высвобождения» иона из ионной пары.

При расплавлении концентрация ионных пар практически не изменяется, а вели… чина fv увеличивается в 10^4 раз, вследствие чего и проводимость увеличивается в 1… раз.

Относительная концентрация ионных пар порядка 10^{-12} (соответствующая объем… ной концентрации 10^{11} пар в см³) получается при условии, что $z_1/z_2 \approx 1$. Более вероят… но, что $z_1/z_2 < 1$, т. е. что значение 10^{-12} является верхним пределом значения концент… рации ионных пар. Нам кажется преждевременным стремиться к уточнению расчетов основанных на величине проводимости в строгом смысле этого понятия, потому что есть основание сомневаться в том, что значения проводимости, наблюдаемые при сил… поля в несколько тысяч V/см, являются уже действительно нижним пределом, т. е. соответствуют проводимости в бесконечно слабом поле. Проводимость, наблюдаема… в самых слабых полях (порядка нескольких V/см), во-первых, почти никогда не изме… рялась, а, во-вторых, если и измерялась, то при обычных методах измерения наблю… даемый исключительно слабый ток может быть обусловлен и побочными эффектами как то: поверхностной проводимостью, влиянием структурных дефектов, радиацие… и т. п. Применимость закона Ома установлена у интересующих нас высокоизолиру… щих веществ лишь в очень узком интервале напряженности поля (у антрацена, напри… мер, 300—2000 V/см). Экстраполяция проводимости в область самых слабых поле… может быть очень неточной. Гораздо более сильные токи, измеряемые в сильных по… лях (и при не слишком низких температурах), достаточно велики, чтобы здесь можн… было измерять действительную объемную проводимость, экспериментально исключи… поверхностные и побочные эффекты, но в этом случае уже сказывается эффект Пуля… (Поэтому-то и имело смысл изучать поведение изоляторов не только в твердом, но… в расплавленном состоянии, так как в последнем случае мы имея то же веществ… с той же степенью химической чистоты, можем проводить наблюдения при гораз… более сильных токах.)

Мы сформулировали понятие «ионная пара» намеренно в очень узко… и конкретном смысле, а именно как образование, состоящее из двух со… седних молекул, имеющих противоположные заряды. Разумеется, чт… в таком образовании возможны (и даже вероятны) вторичные изменени… и химические перегруппировки, в которых могут принимать участие… другие молекулы. Но в нашем случае выгодно оставить открытым вопро…

действительной структуре ионной пары и пользоваться именно этим зким и конкретным представлением, так как первым шагом термической онизации является несомненно переход заряда на соседнюю молекулу, не на какую-нибудь другую.

Мы еще совсем не касались вопроса о природе носителя заряда, ереходящего с молекулы на молекулу, т. е. природы носителей тока. ереносятся заряды протонами или электронами? Наши опыты на тверых изоляторах не дают ответа на этот вопрос. Но опыты на тех же изоляорах в расплавленном состоянии [1] говорят в пользу электронной рироды носителей тока. Мы пропускали через расплав количество элекричества порядка 0,5 кулона, что эквивалентно 10^{-5} г ($\approx$ 0,1 см^3) водоода, и не наблюдали при этом ни поляризации, ни выделения пузырьков а катоде, ни снижения тока во времени. Если бы ток проходил за счет ротонов, то можно бы было спросить, откуда взялся в таком количестве одород, возмещающий протоны на аноде?

Бэкер и Больц [12] получили на жидком толуоле другой результат. Пользуясь латиновыми электродами, они получали в 10^5 раз большую проводимость, если опыт роводился в атмосфере водорода, чем если он проводился в атмосфере кислорода. то говорит в пользу протонной природы проводимости. Однако, может быть, в этом пыте дополнительный протонный ток происходил не за счет протонов, отщепляющихя от молекул толуола, а за счет избыточных протонов, проникающих из платины в тоуол и мигрирующих между молекулами толуола к катоду. Если наблюдение Бэкера и ольца основано на эффекте такого рода, то оно не имеет отношения к интересующему ас вопросу.

«Короткоживущая ионная пара» является в течение своего короткого уществования диполем. На диэлектрической постоянной вещества эти ороткоживущие диполи заметно сказаться не могут, так как их относиельная концентрация слишком мала ($< 10^{-12}$) и их поляризация неизерима на фоне общей электронной поляризации всех молекул изолятора. о на диэлектрических потерях (и их зависимости от температуры и чатоты поля) сказываются, как известно [2], даже весьма незначительые примеси полярных веществ. Поэтому можно задать вопрос, не лияют ли ионные пары заметным образом на диэлектрические потери особо чистых неполярных органических изоляторах. Однако в интереующем нас случае положение иное, чем в случае присутствия обычных олярных молекул. Ионная пара существует лишь очень короткое время, оторое на много порядков короче периода колебания поля. Тем не менее ожно считать, что в момент своего образования или в течение своего кооткого существования ионная пара может принять некоторую предпочительную ориентацию в поле. Так как заряды ионной пары возврааются друг к другу лишь через некоторое, хотя и очень короткое, время, а которое сила внешнего, переменного поля успела уже немного измеиться, то ионная пара должна воспринять в процессе своего образования своей рекомбинации некоторую долю энергии от поля (или отдать полю екоторую энергию). Однако нетрудно сообразить, что в течение одного олного колебания поля вся энергия, воспринимаемая ионными парами т поля в период падения силы поля, полностью компенсируется энерией, отдаваемой ими в период возрастания поля. Итак, процессы обраования и рекомбинации ионных пар не могут быть источником диэлекрических потерь.

Но вопрос о диэлектрических потерях в свете результатов данной аботы можно поставить и иначе. Мы видели, что диссоциация молекулы а два «свободных» иона происходит не в один прием, а через ряд промеуточных стадий. Первой стадией является «короткоживущая ионная ара», а за ней следуют стадии, в которых связь между анионом и катиоом ослаблена еще больше, но все же эта связь еще очень далека от нуля. то означает, что ион, прежде чем стать совсем «свободным», пребывает екоторое время в атмосфере другого иона. Если перемещение иона в

сфере действия другого иона происходит так, что расстояния между ионами не меняются, то такое перемещение требует не большей затраты энергии, чем если бы ион находился в совсем «свободном» состоянии. Иными словами, частично связанные ионы могут принимать участие в процессе проводимости, но отрезки, на которые они могут при этом перемещаться, весьма ограничены. Поэтому такая «микропроводимость» не может участвовать в сквозной проводимости вещества, но она вполне может быть источником «омических» диэлектрических потерь в переменном поле высокой частоты.

Действительно, в достаточно чистых неполярных органических изоляторах (чистом полистироле, полиэтилене, полиизобутилене, поливинилнафталине) и наблюдается наличие диэлектрических потерь омического, а не дипольного характера (с почти не зависимым от частоты поля тангенсом угла потерь). На поливинилнафталине наблюдается, кроме того, некоторый параллелизм между тангенсом угла потерь и сквозной проводимостью (при повышении температуры образца). С высказанной выше точки зрения такой параллелизм и должен иметь место, так как и диэлектрические потери, и сквозная проводимость обусловлены одним и тем же основным фактором, а именно, наличием ионных пар и их частичной или полной диссоциацией. По известной формуле

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{1,13 \cdot 10^{13} \varkappa'}{2\pi f \varepsilon}$$

можно вычислить, как велика должна быть электропроводность $\varkappa'$ при данной величине тангенса угла омических потерь. Для чистого полистирола, имеющего (почти независимо от частоты f) $\operatorname{tg} \delta \approx 2 \cdot 10^{-1}$, получается (при $f = 50$ гц) $\varkappa = 1,2 \cdot 10^{-14}$. Эта проводимость превышает сквозную проводимость полистирола (10^{-19}) почти на пять порядков! Чем больше частота поля, тем больше получается значение «высокочастотной» проводимости $\varkappa'$. При частоте 10^9 гц получается высокочастотная проводимость $2,4 \cdot 10^{-7}$ (т. е. выше проводимости воды!). Это вполне понятно с точки зрения, высказанной выше. Действительно, частично связанные ионы способны перемещаться (под действием не слишком сильных полей) лишь в ограниченном пространстве. Если частота поля достаточно велика, то ион будет двигаться (взад и вперед) лишь в пределах этого ограниченного пространства, т. е. на его движении вообще не скажется ограниченность доступного ему пространства. (В пределах этого пространства скорость иона ограничивается только некоторым небольшим «трением», которое и является, так же как у обычных проводников, причиной выделения тепла.)

Итак, выведенное из опытов по сквозной проводимости представление о короткоживущих ионных парах и о механизме их дальнейшей диссоциации дает возможность интерпретации тех диэлектрических потерь, которые еще остаются у неполярных органических изоляторов после удаления всех полярных примесей.

Кроме того, рассмотрение диэлектрических свойств интересующих нас веществ дает еще одно дальнейшее подтверждение того, что в наиболее чистых образцах таких веществ мы имеем дело действительно с собственной проводимостью основного вещества, а не с какими-нибудь веществами примеси или продуктами окисления. Такие вещества полярного характера должны бы были дать даже в очень малых концентрациях характерные температурные и частотные максимумы тангенса угла потерь. В действительности же на достаточно чистых образцах таких максимумов не обнаруживается [2].

Мы применяли при опытах в сильных полях такую экспериментальную установку (см. [1]), что в случае пробоя изолятора количество электричества, могущее пройти при пробое сквозь изолятор, было ограничено и не могло превышать 10^{-8} кулона. Это было обусловлено

ем, что незаземленный электрометр, на котором измерялось натекание лектричества, прошедшего через изолятор, имел малую емкость.

При этих условиях мы наблюдали и на монокристаллах нафталина, на антрацене, и на парафине явление «обратимых пробоев», т. е. пробоев, после которых не оставалось никаких необратимых изменений в пробитом» образце изолятора. После снятия напряжения и повторного его аложения образец выявлял ту же проводимость и вообще то же поедение, что и до «пробоя». Иными словами: эти «пробои», которые мы удем называть «обратимыми» хотя и приводят к внезапному падению азности потенциалов на электродах, тем не менее не вызывают остаюихся, необратимых разрушений и изменений, повышающих проводиость и снижающих пробивную прочность изолятора.

Эти «обратимые» пробои ведут не к полному исчезновению разности отенциалов на электродах, а обычно только к частичному внезапному нижению этой разности. Они наблюдались нами на многих различных бразцах монокристаллов нафталина при напряженности поля от 300 000 о 800 000 V/см. У твердого парафина они наблюдались при напряжености поля от 800 000 до 4 000 000 V/см. (Толщина образцов при этих пытах составляла от 0,05 до 0,2 мм.)

Приводим примеры одного из таких наблюдений. Нафталин, слой толщиной в 0,2 мм, вырезанный из монокристалла:

Напряжение в вольтах	Сила тока в произвольных единицах	Примечание
4 000	1,4	—
6 000	2	—
8 000	6,7	Натекание заряда на электрометре происходит скачками
16 000	—	Через несколько секунд после наложения напряжения произошел «пробой», т. е. внезапное снижение разности потенциалов с 16 000 до 4000 V
После «пробоя»		
4 000	1,3	—
6 000	2,1	—
9 800	14	Скачков не наблюдается
14 500	100	Натекание заряда происходит большими скачками
16 000	«Пробой»	Разность потенциалов спала до 6000V
После 2-го «пробоя»		
6 000	2	—

Как видно, величины тока, получаемые при более низких напряжениях после «пробоев», подвержены некоторым колебаниям, но эти колебания не превосходят тех колебаний и непостоянств, которые имеют место без «пробоев». «Обратимые пробои» начинаются у одного и того же образца не всегда при точно том же напряжении. Они обусловлены в какой-то мере «историей» образца, а также и статистическими факторами. То же самое известно и из исследований по обычным пробоям, ведущим разрушению изолятора [13—15].)

Отметим, что «скачки», указанные в таблице и происходящие при менее высоки напряженнях, также представляют собой «обратимые пробои», но эти «пробои» оста наливаются уже после небольшого снижения разности потенциалов на электрода: Следует обратить внимание на то, что при попытках количественной теоретической ин терпретации эффекта Поуля в очень сильных, «предпробивных» полях следует считат ся с наличием этих небольших «пробоев». Если «скачки», обусловленные этими «пр боями», невелики, но многочисленны, то каждый в отдельности может оказатьс недоступным для наблюдения, а в совокупности они могут увеличить проводимост

Повидимому, есть основание считать, что «обратимый пробой» яв ляется первой стадией действительного, обычного пробоя (ведущего к ра: рушению изолятора).

ВЫВОДЫ

1. Зависимость электропроводности от температуры для монокр сталлов нафталина, а также антрацена полистирола, парафина и други твердых органических изоляторов выражается весьма пологой кривой В формуле $\varkappa = \varkappa_0 \exp\left(-\frac{B}{kT}\right)$, изображающей эту зависимость, величин B имеет малые значения (несколько десятых eV). Эти значения составляю меньше чем $^1/_{10}$ энергии ионизации тех же молекул в свободном (газообраз ном) состоянии. Опыты показывают, что это обусловлено не присутствием посторонних веществ с малой энергией ионизации, а самим основным ве ществом.

2. Сопоставление всех экспериментальных фактов приводит к выводу что величина B представляет собой не полную энергию ионизации, а тольк ту энергию, которую необходимо затратить, чтобы отнять у молекул один элементарный заряд (электрон или протон) и переместить его на со седнюю молекулу. Возникающее при этом образование мы называем «ко роткоживущей ионной парой». Вероятность термического возникновени таких «ионных пар» весьма значительна (у нафталина примерно 100 ра в секунду), но вследствие большой вероятности рекомбинации ионо ионной пары (по механизму «мономолекулярной» реакции) время жизн этих пар весьма коротко и поэтому равновесная концентрация «ионны пар» весьма мала (у нафталина не более одной ионной пары на 10^{12} моле кул).

3. Энергия B, потраченная на образование ионной пары, составляе лишь часть полной энергии ионизации (у нафталина примерно $^1/_3$). Чтоб из ионной пары образовалось два «свободных» иона, могущих участвоват в проводимости, необходимо затратить значительную дополнительну энергию B'' для преодоления кулоновского поля, но эта энергия слагаетс из многих небольших частей, каждая из которых соответствует переход заряда на одну молекулу дальше от противоположно заряженного иона переход электрона (или протона) с «соседней» молекулы на следующую а тем более последующие переходы на еще более отдаленные молекулы н требуют больше преодоления высоких энергетических барьеров. Поэтому возрастание вероятности этих переходов с температурой настолько незна чительно, что мы не наблюдаем его наряду с возрастанием числа ионны пар; энергия B'' не входит в экспериментальную величину B.

4. Этим же объясняется и эффект Поуля, сильно выраженный у все исследованных органических изоляторов. Внешнее поле снижает не энерги образования ионной пары (т. е. не величину B, оказавшуюся, по крайне мере у нафталина, не зависимой от напряженности поля вплоть до 400 00 V/см), а только энергию B'', требующуюся для того, чтобы удалить катио и анион друг от друга. Так как эта энергия не сконцентрирована на мало отрезке порядка 10^{-8} см, то разность потенциала внешнего поля на боль ших отрезках вполне сравнима с энергией B''. Поэтому энергия B'' должн претерпевать заметное снижение при повышении напряженности внешнег поля. Это приводит к повышению концентрации «свободных» ионов в силь

ых внешних полях (в соответствии с прежними утверждениями А. В. оффе и Я. И. Френкеля).

5. При расплавлении органического изолятора энергия, требующаяся ля образования ионной пары, изменяется лишь незначительно, но вероятость распада ионной пары на «свободные» ионы возрастает на несколько орядков величин. Поэтому электропроводность чистых органических золяторов скачкообразно возрастает при расплавлении (у нафталина 10^4 раз).

6. Возможно, что наличие «короткоживущих ионных пар» (а также этих ар в состоянии дальнейшей диссоциации) является причиной тех диэлекических потерь, которые наблюдаются у весьма чистых неполярных оргаических изоляторов.

7. При повышении напряженности поля до 10^5—10^6 V/см и намеренном раничении количества электричества, могущего пройти сквозь изоляр при пробое, наблюдались «обратимые пробои», т. е. пробои, после оторых в изоляторе не оставалось никаких разрушений или изменений, ижающих диэлектрическую прочность или повышающих электропроодность.

Поступила
17. I. 1955

ЛИТЕРАТУРА

Н. В. Риль, ЖФХ, 29, 959, 1955.
Г. И. Сканави, Физика диэлектриков, М.— Л., 1949.
L. Onsager, Journ. Amer. Chem. Soc., 58, 1486, 1936; Journ. Phys. Chem. 43, 189, 1939.
J. G. Kirkwood, Journ. Chem. Phys., 7, 911, 1939; Trans. Farad. Soc., A42, 7, 1947.
. F. H. Müller, C. Schmelzer, Erg. exakt. Naturwiss., 25, 359, 1951.
. Я. И. Френкель, ЖЭТФ, 8, 1292, 1938; 23, 619, 1952.
. А. В. Иоффе и А. Ф. Иоффе, ЖЭТФ, 9, 1428, 1451, 1939.
. N. Bjerrum, Kgl. Danske Vid. Selskab., math.-fys. medd., 7, 9, 1926.
. L. Onsager, Journ. Chem. Phys., 2, 599, 1934.
. H. J. Plumpley, Phys. Rev., 59, 200, 1941.
. C. S. Pao, Phys. Rev., 64, 60, 1943.
. E. B. Baker, H. A. Boltz, Phys. Rev., 51, 275, 1937.
. R. Strigel, Elektrische Stossfestigkeit, 1939.
. Н. Н. Семенов, А. Вальтер, Die physikalischen Grundlagen der elektr. Festigkeitslehre, 1929, Berlin.
. Б. М. Гохберг, Электропроводность диэлектриков, ГТТИ, 1933.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ И ВЯЗКОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ. I

А. Е. Луцкий

При изучении вязкости, как и при рассмотрении других физически свойств макротел, широко применяется метод сравнения свойств соединений, отличающихся друг от друга одной какой-либо структурно или составной особенностью [1]. Поскольку, однако, свойства макроте при тех же термодинамических условиях (p и T) в конечном счет определяются свойствами составляющих тело микрочастиц (их разме ром — V_M, формой — ф, массой — m, поляризуемостью — α, дипольны моментом — μ и др.), а изменение в составе и строении молекулы, ка правило, вызывает изменение нескольких или всех ее свойст естественно, что такого рода сравнение является теоретически необосн ванным. Оно может привести к закономерностям лишь качественно характера, применимым к сравнительно узкому кругу соединений и н вскрывающим истинных причин различия в значениях свойств сравни ваемых макротел. Повидимому, более правильных и общих результато можно достигнуть путем сравнения свойств соединений, отличающихс друг от друга теми или иными свойствами составляющих их микро частиц. Такого рода сравнение [2] позволяет установить строгие общеприменимые зависимости между значениями свойств макротел микрочастиц.

ВЯЗКОСТЬ НОРМАЛЬНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Зависимость вязкости (η) от массы молекул следует из данных дл η изотопных соединений, отличающихся друг от друга в основном лиш массой молекул. Как показали специально проведенные измерения [3 у такого рода соединений (метана и дейтерометана при 90,1°K) вязкост растет пропорционально $\sqrt{m}$. Зависимость:

$$(\eta)_{p,T,x_k} = \text{const}\sqrt{m} \quad (1$$

(где x_k — все остальные свойства молекул, кроме m) находится в согла сии с многочисленными формулами для вязкости, выведенными и кинетических или статистических соображений Эйринга [4], Г. М. Пан ченкова [5] (поскольку $\frac{\rho^{4/3}}{M^{4/3}} = \frac{m^{1/3} N'^{4/3}}{N^{4/3}}$, где ρ — плотность равна $N'm$ а $M = Nm$; N' — число молекул в единице объема, N — число Авогадро Я. И. Френкеля [6] $\left(\text{поскольку частота колебания } \nu \approx \frac{1}{\sqrt{m}}\right)$ и др.

Значение приведенного свойства $\eta/\sqrt{m}$ в гомоизологических ряда первого типа [2] не изменяется с изменением v_M, т. е.

$$\left(\frac{\eta}{\sqrt{m}}\right)_{p,T,x_k} = \text{const} \quad (2$$

(где x_k — все остальные свойства молекул, кроме массы и размера). И этой формулы следует, что вязкость не зависит от собственного размер молекул. В большинстве же эмпирических и теоретически выведенны формулах для вязкости фигурирует удельный или молярный объем, ил длина молекул, что, казалось бы, говорит о противоположном. Одна

рмулы, в которых фигурирует длина молекул, не учитывают изменея у рассматриваемых соединений (например, полимергомологов) наряду длиной также массы и поляризуемости молекул [7]. С другой стороны, лярный (или удельный) объем $V = NV_M + V_{св}$, т. е. сумме собственх размеров молекул и свободного объема жидкости, определяющегося сстояниями между молекулами. Анализ выводов формул с V или $V_{уд}$ 8] показывает, что эти величины появляются в них как результат ета при рассмотрении механизма вязкого течения расстояний между лекулами, их изменения с температурой, т. е. учета $V_{св}$, а не V_M. аче говоря, и эти рмулы свидетельзуют о давно устазленном Бачинским кте зависимости зкости от свободно- объема жидкости . Зависимость (2), нако, не означает, размер молекул бще не влияет на зкость. Возможно, изменение разра молекулы оказает противопоожные, взаимно компенсирующие друг уга влияния. Намер, если считать, η зависит, с одй стороны, от

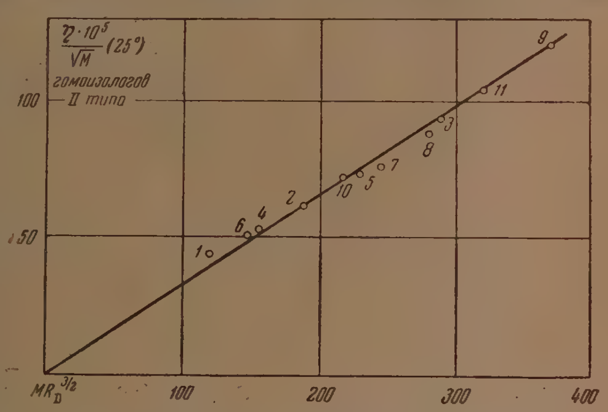


Рис. 1. 1 — C_2H_5J; 2 — н. $C_5H_{11}Br$; 3 — н. $C_8H_{17}Cl$; 4 — н. C_3H_7J; 5 — н. $C_6H_{13}Br$; 6 — н. C_4H_9Br; 7 — н. $C_7H_{15}Cl$; 8—н.$C_6H_{13}J$; 9 — н. $C_9H_{19}Br$; 10 — н. $C_5H_{11}J$; 11 — н. $C_8H_{17}Br$

сла молекул в соприкасающихся слоях, с другой—от числа столкноний между молекулами, тогда, поскольку первое $\sim 1/V_M^{2/3}$, а второе $V_M^{2/3}$, вязкость может при прочих равных условиях оказаться не зависщей от размера молекул.

Учитывая суммарную независимость η от v_M, значение вязкости в моизологических рядах второго типа должно закономерно изменяться поляризуемостью молекул [2]. Если учесть влияние небольших разчий в массе молекул и рассматривать изменение значения не η, а $\sqrt{m}$, окажется, что η растет в этих рядах пропорционально $\alpha^{3/2}$ (рис. т. е.

$$\left(\frac{\eta}{\sqrt{m}}\right)_{p,T,\Phi,\mu} = \text{const}\,(MR_D)^{3/2}. \tag{3}$$

которое отклонение для иодистого этила вызвано тем, что он облает несколько более высоким значением дипольного момента (μ), чем тальные члены ряда. Характерно, что для всех рядов галогенопроиздных наклон прямой тот же. Зависимость (3) отражает, повидимому, ияние на вязкость дисперсионных сил, пропорциональных α^2 (по ндону) или $\alpha^{3/2}$ (по Слетеру и Кирквуду) [10].

Как следует из рис. 2, вязкость в изопериодических рядах [2] кономерно изменяется с изменением дипольного момента молекул и енно растет в основном линейно, подчиняясь уравнению прямой:

$$(\eta)_{p,T,\Phi,m,\alpha} = A + \text{const}\,\mu. \tag{4}$$

ри этом значение постоянной A почти совпадает со значением η у ответствующего члена ряда с μ, равным нулю (углеводорода). С ростом

температуры в связи со снижением роли ориентационных сил значени константы уменьшается (рис. 2). У рассматриваемых соединений строго линейной связи ожидать нельзя из-за некоторого различия их молеку по массе, поляризуемости и форме. Резко не подчиняются зависимост (4) лишь OH- и COOH-содержащие члены ряда (кроме соединений

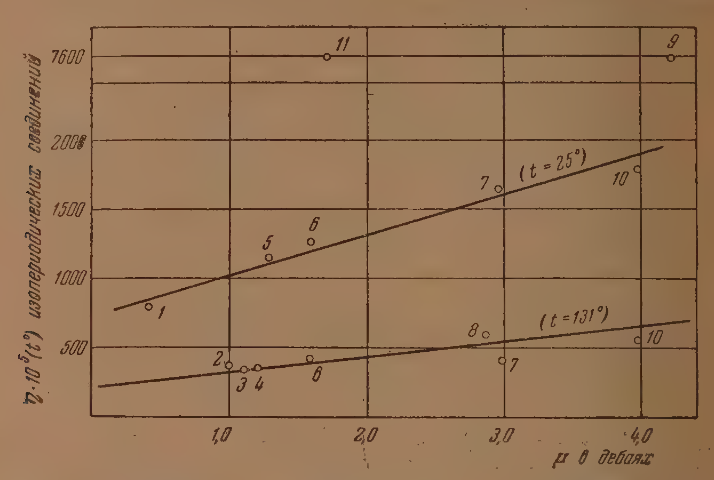


Рис. 2. 1 — $C_6H_5C_3H_7$-н.; 2 — $C_6H_4(OCH_3)CH_3$-*o*; 3 — $C_6H_4(OCH_3)CH_3$-*m*; 4 — $C_6H_4(OCH_3)CH_3$-*p*; 5 — $C_6H_5OC_2H_5$; 6 — $C_6H_5N(CH_3)_2$; 7 — $C_6H_5COCH_3$, 8 — $C_6H_4(OH)CHO$-*o*; 9 — $C_6H_4(OH)CHO$-*p*; 10 — $C_6H_5NO_2$; 11 — $C_6H_5CH_2CH_2OH$

внутримолекулярной водородной связью). Влияние ориентации диполе на η жидкостей подчеркивалось неоднократно [11]. При этом считают что силы сцепления влияют на значение постоянной B в формуле дл

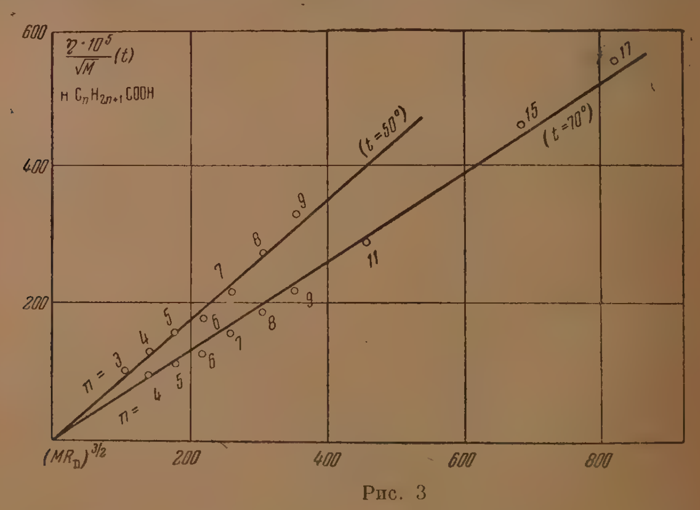


Рис. 3

изменения вязкости с температурой: $\eta = Ae^{B/T}$ [12], рассматривая эт постоянную как энергию активации вязкого течения. Если бы, однак значение B отражало энергию взаимодействия пары молекул, в равн весном положении следовало бы ожидать значительно более резко возрастания η с μ, чем установлено выше.

Данные для гетероформных соединений (2) обнаруживают закономер-ое изменение η с формой молекул. Так, третичные соединения обладают, езависимо от функциональной группы, несколько большим значением η, ем соответствующие соединения с нитевидной формой молекул (при)—25° на 10—20%). Повидимому, лишь недостаточно обоснованный етод сравнения (сравнивались первичные, вторичные и третичные мины, отличающиеся не только формой, но и массой, поляризуемостью дипольным моментом молекул) мог привести к противоположному ыводу о резком снижении вязкости при переходе к третичным (более имметричным) соединениям [13]. Циклическая форма, как и в случае оверхностного натяжения, способствует резкому росту вязкости сравни-ельно с нитевидной формой (при 25° в 2—4 раза) [14], причем отно-ение $\eta_{цикл}/\eta_{нитевидн}$ растет с увеличением числа атомов углерода в ольце и цепи.

Установленные выше зависимости позволяют объяснить характер зменения η в рядах соединений, отличающихся несколькими молеку-ярными постоянными.

Молекулы членов гомологических рядов, начиная с третьего или етвертого, различаются лишь массой, поляризуемостью и размером. согласии с (1), (2) и (3), в самих разнообразных гомологических ядах (см., например, рис. 1,3 [15]) $\eta/\sqrt{m}$ растет пропорционально $\alpha^{3/2}$ ли $(MR_D)^{3/2}$. При этом подчинение зависимости (3) имеет место при азличных температурах; с ростом температуры уменьшается лишь аклон прямой (значение константы). При той же температуре значение онстанты, повидимому, лишь мало изменяется с природой функциональ-ых групп. При низких температурах в некоторых гомологических ядах (рис. 4 [16]) $\eta/\sqrt{m}$ растет пропорционально α^2; вопрос о том, меет ли место в этом случае наложение каких-то дополнительных акторов, может быть решен лишь после тщательной проверки данных ля η этих соединений. Подчинение членов гомологических рядов ависимости (3) объясняет и характер изменения η с изменением — числа атомов углерода в углеводородной цепи. Для двух соседних ленов гомологического ряда:

$$\frac{\eta_{(n+1)}}{\eta_n} = \left(\frac{M_{(n+1)}}{M_n}\right)^{1/2} \left(\frac{MR_{D\,(n+1)}}{MR_{D\,(n)}}\right)^{3/2}. \qquad (5)$$

Іоскольку $M_{(n+1)}/M_n$ и $MR_{D\,(n+1)}/MR_{D\,(n)}$ всегда больше единицы, олжны наблюдаться, как это и имеет место в действительности [17], ишь восходящие (в отличие от изменения в этих рядах плотности и оверхностного натяжения [2, 18]) по изменению η гомологические ряды. Іри этом относительный прирост η, поскольку как $M_{(n+1)}/M_n$, так и $MR_{D(n+1)}/MR_{(n)}$ стремятся в пределе к единице при стремлении n к есконечности, снижается с ростом n (например, в случае нормальных глеводородов отношение $\eta_{(n=6)}/\eta_{(n=5)} = 1{,}35$, а $\eta_{(n=11)}/\eta_{(n=10)} = 1{,}28$).

Изменение η в гомологических рядах, как правило, объясняли изме-ением массы молекул (формулы Гартенмейстера: $\eta = \mathrm{const}\, M^2$; Дунстан Тол: $\ln \eta = AM + B$ или $\lg \eta = A \lg M + B$ и др. [19]). Однако в этих ормулах зависимость от массы не истинная, так как в этих рядах араллельно с m растет и α, и, следовательно, через m в этих зависи-остях скрыто выражена связь η и с поляризуемостью молекул. Іоскольку масса молекул аддитивна, указанные формулы служили сновой для построения различного рода аддитивных схем вязкости. Іринимая аддитивность и MR_D, подставим в (5) значения $M = A + 14n$ $MR_D = A' + 4{,}6\,n$; тогда

$$\frac{\eta_{n+1}}{\eta_n} = \left[\frac{A + 14\,(n+1)}{A + 14\,n}\right]^{1/2} \left[\frac{A' + 4{,}6\,(n+1)}{A' + 4{,}6\,n}\right]^{3/2}.$$

Это соотношение обнаруживает принципиальную невозможность построе-
ния широко применимой и точной аддитивной схемы, поскольку разниц
как η, так и $\lg \eta$ двух соседних членов гомологического ряда не може
оставаться постоянной с изменением как n, так и природы функцио
нальной группы (A и A').

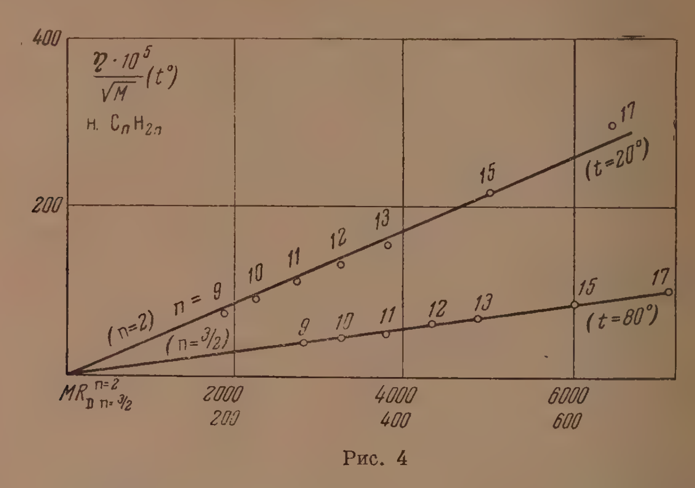


Рис. 4

При замещении на алкильную группу водорода, связанного с иным
чем углерод, атомом (например, с серой, кислородом, селеном, азотом)
свойства молекул, кроме сравнительно небольшого изменения дипольно
момента, изменяются так же, как и при замещении на такую же групп
водорода, связанного с углеродом. Отсюда изменение η сравнительно
исходным соединением при образовании эфиров должно быть сравнимо
таковым при соответствующем удлинении углеводородной цепи,
именно:

$$\frac{\eta_{C_nH_{2n+1}XH} - \eta_{C_nH_{2n+1}XR}}{\eta_{C_nH_{2n+1}XH} - \eta_{RC_nH_{2n}XH}} \approx 1. \qquad (6$$

Это действительно имеет место в случае, например, тиоспиртов. Так,

$$10^5 \left[\frac{\eta_{\text{н.} C_4H_9SH} - \eta_{\text{н.} C_4H_9SC_4H_9 \text{ н.}}}{\eta_{\text{н.} C_4H_9SH} - \eta_{\text{н.} C_8H_{17}SH}} \right] = \frac{551}{596} = 0{,}92.$$

В изологических рядах члены ряда существенно различаются массо
и в меньшей мере поляризуемостью и размером молекул. Установлен
ные выше зависимости показывают, что влияние α на η не може
компенсироваться влиянием v_M, и поэтому приближенная пропорцио
нальность вязкости массе молекул в изологических рядах [20] н
является отражением истинной ее зависимости от последней. В эти
рядах, как и в гомологических,

$$\left(\frac{\eta}{\sqrt{m}}\right)_{p, T, \mu} = \text{const}\,(MR_D)^{3/2}$$

(рис. 1,5). Как это имеет место и в отношении всех установленных вы
закономерностей, не подчиняются рассматриваемой зависимости ф
производные жирного ряда и OH- и COOH-содержащие соедине
обнаруживающие соответственно заниженные и резко повышенные зна
чения $\eta/\sqrt{m}(MR_D)^{3/2}$.

Члены ряда замещенных RX (где X — различные функциональные уппы, а R — алкил, арил и др.) различаются в большей или меньшей епени всеми молекулярными постоянными. В согласии с (1) — (4) зкость членов ряда мещенных с той же рмой молекул при стоянных p и T под-няется зависимости:

$$\left[\frac{\eta}{\sqrt{m}\,(MR_D)^{3/2}}\right]_{p,T,\Phi} = A + \mathrm{const}\,\mu \quad (7)$$

ис. 6). При этом ачение A равно при-иженно значению $\sqrt{m}\,(MR_D)^{3/2}$ у соот-тствующего члена ря- (углеводорода) с μ, вным нулю. Резкое клонение в сторону лее высоких значений $\sqrt{m}\,(MR_D)^{3/2}$ обнару-ивают лишь OH-, COOH- NH_2(ароматическое)-держащие соединения. Сравнительно небольшие отклонения от прямой угих членов ряда замещенных вызвано, повидимому, главным образом зницей в форме молекул.

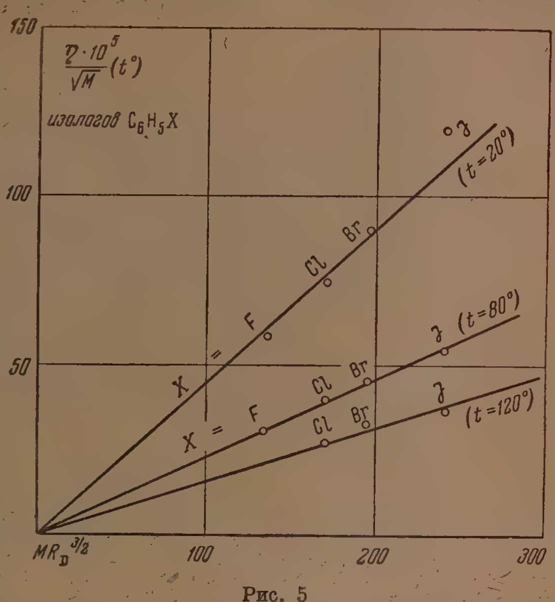


Рис. 5

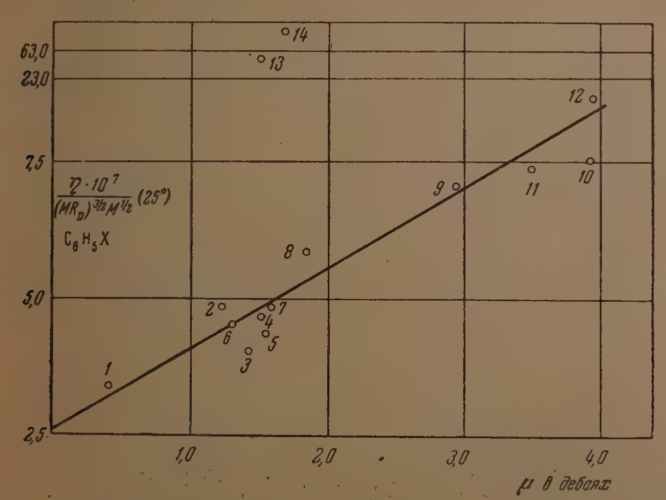


Рис. 6 X = *1* — CH_3; *2* — OCH_3; *3* — F; *4* — Br; *5* — Cl; *6* — J; *7* — $N(CH_3)_2$; *8* — $COOC_2H_5$; *9* — $COCH_3$, *10* — CN; *11* — NC; *12* — NO_2; *13* — NH_2; *14* — OH

В отличие от членов ряда замещенных, члены ряда метамерных единений обладают одинаковыми или почти одинаковыми всеми свой-вами молекул. Именно поэтому метамерные простые и сложные эфиры шь незначительно (максимум на 10 %) различаются по вязкости. При

этом различие в значениях η метамеров вызвано, повидимому, услов ми экранирования полярной группы, так как именно метамеры с бо открытой функциональной группой, как это наблюдалось и в слу поверхностного натяжения [2], обладают и более высоким значением Лишь OH- и COOH-содержащие метамеры (в отличие от содержащ SH- и COSH-группы) обладают резко повышенной вязкостью сравнител со своими метамерными эфирами.

ВЯЗКОСТЬ АССОЦИИРОВАННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Как неоднократно отмечалось выше, OH- и COOH-содержащие чле соответствующего ряда не подчиняются установленной для него зако мерности изменения η. В изопериодических рядах такого рода соед нения обладают значением η, в 5–8 раз более высоким, чем рассчита ное из дипольного момента их молекул. В случае циклических оксид и нормальных спиртов $\eta_{цикл}/\eta_{нитевидн}$ не больше, а значительно мень единицы. Так, η этиленоксида при $-38°$ почти в 10 раз меньше, ч этанола. Образование эфиров, особенно метиловых, приводит к резком снижению η: у спиртов и кислот при 20° в 3—8 раза, у фенолов п 131 и 184° в 2—6 раз, чем и объясняется неподчинение их зависимос (6). В изологических рядах спирты обладают не меньшим, а замет бо̀льшим значением приведенного свойства $\eta/\sqrt{m}\,(MR_D)^{3/2}$, чем тиоспи ты. В рядах замещенных рассматриваемые соединения также обнаруж вают резко повышенные значения $\eta/\sqrt{m}\,(MR_D)^{3/2}$ (в 5—10 раз) сравн тельно с рассчитанными из дипольного момента их молекул. Вязкос спиртов и кислот превосходит соответственно в 11—17 и 4—5 раз так вую их метамерных эфиров. Это же имеет место и в случае замещенны фенолов. Так, η мета- и параоксиацетофенонов при 131° в 3—5 ра выше, чем η метамерных им мета- и параметоксибензальдегидо (табл. 1).

Аномальное поведение OH- и COOH-содержащих соединений объяс няют тем, что они ассоциированы, состоят не из одиночных молекул а из комплексов последних, образующихся за счет водородных связей Это подтверждается и поведением соединений с внутримолекулярно водородной связью, таких как ортонитрофенол, ортооксибензальдегид ортооксиацетофенон, этилсалицилат и др. Эти OH-содержащие соедине ния вследствие образования водородной связи внутри молекулы лишены по крайней мере, в значительной степени склонности к образовани указанных комплексов молекул и поэтому ведут себя нормально. Так указанные ортооксисоединения (рис. 2) обладают в изопериодически рядах значением η, соответствующим их дипольному моменту. Их метиловые эфиры (табл. 1) обладают, как правило, даже несколько более высоким значением η, чем исходный фенол. Они подчиняются и зависимости (6), так при 131°

$$\frac{\eta_{o\text{-}C_6H_4(CHO)OH} - \eta_{o\text{-}C_6H_4(CHO)OCH_3}}{\eta_{o\text{-}C_6H_4(CHO)OH} - \eta_{o\text{-}C_6H_4(COCH_3)OH}} \approx 0{,}3.$$

Нормально ведут себя рассматриваемые соединения и при сравнении с метамерными эфирами: ортооксиацетофенон обладает почти такой же вязкостью, как и метамерный ортометоксибензальдегид (табл. 1). Отсутствием межмолекулярной ассоциации у рассматриваемых ортооксисоединений и наличием ее у их мета- и параизомеров объясняется резко пониженное значение η у первых (в 2,5—5 раз при 131 и 184°) сравнительно со вторыми. Обычно же ортоизомеры обладают несколько более высоким значением η, чем их изомеры. Такого рода отношения отсутствуют у крезолов, поскольку у ортоизомера невозможно образование внутримолекулярной водородной связи.

Таблица 1

Вязкость замещенных бензола

Соединение	$\eta \cdot 10^5$		$\eta_{метокси} - \eta_{окси}$		$\eta_{мета}$ (пара) — $\eta_{орто}$		Литературные данные [21] $\eta \cdot 10^5$ (t°C)
	131°	184°	131°	184°	131°	184°	
$C_6H_5NO_2$	549	396	—	—	—	—	704 (100°)
$C_6H_4(OH)NO_2$	*o*-754	497	·	·	—	—	708 (136°); 464 (185°)
	m-1874	973	—	—	+1120	+ 476	
	p-2797	1334	—	—	+2043	+ 837	2941 (129°); 1365 (181°)
$C_6H_4(OCH_3)NO_2$	*o*-838	548	+ 84	+ 51	—	—	911 (124°); 515 (185°)
	m-756	496	—1118	—477	— 82	— 52	—
	p-901	568	—1896	—766	+ 63	+ 20	1550 (131)
$C_6H_4(OH)CHO$	*o*-615	—	—	—	—	—	567 (133°)
	m-1926	—	—	—	+1311	—	—
	p-2314	—	—	—	+1699	—	—
$C_6H_4(OCH_3)CHO$	*o*-635	—	+ 20	—	—	—	657 (129°)
	m-755	—	—1171	—	+ 120	—	—
	p-767	—	—1547	—	+ 132	—	—
$C_6H_5COCH_3$	420	329	—	—	—	—	—
$C_6H_4(OH)COCH_3$	*o*-701	465	—	—	—	—	601 (132)
	m-2263	1174	—	—	+1562	+ 709	2916 (130°); 1254 (179°)
	p-3576	1770	—	—	+2875	+1305	—
$C_6H_4(OCH_3)COCH_3$	*o*-609	412	— 92	— 53	—	—	—
	m-682	445	—1581	— 729	+ 73	+ 33	—
	p-775	471	—2801	—1299	+ 166	— 59	—
$C_6H_5COOC_2H_5$	507	351	—	—	—	—	—
$C_6H_4(OH)COOC_2H_5$	*o*-617	414	—	—	—	—	—
	m-2453	1110	—	—	+1836	+ 796	—
	p-4044	1492	—	—	+3427	+1078	—
$C_6H_4(OCH_3)COOC_2H_5$	*o*-682	443	+ 65	+ 29	—	—	—
	p-802	493	—3242	—999	+120	+ 50	—
$C_6H_4(OH)CH_3$	*o*-649	443 (172°)	—	—	—	—	600 (135°)
	m-694	458 (172°)	—	—	+ 45	+ 15	638 (140°); 442 (172°)
	p-732	487 (172°)	—	—	+ 83	+ 54	466 (175°)
$C_6H_4(OCH_3)CH_3$	*o*-376	287 (172°)	—273	—156	—	—	381 (125°); 267 (171°)
	m-350	269 (172°)	—344	—189	— 26	— 18	341 (130°); 246 (175°)
	p-354	271 (172°)	—378	—216	— 22	— 16	363 (125°); 244 (176°)
C_6H_5OH	725	—	—	—	—	—	770 (125°)
$C_6H_5OCH_3$	409	—	—316	—	—	—	419 (100°)

Аномально высокое значение η у ассоциированных соединений (чем и вызваны установленные выше отклонения) объясняют разрывом при вязком течении водородных связей и отсюда повышенным значением работы образования дырки за счет «структурной энергии активации» [4, 22]. Однако заметная устойчивость водородных связей даже при сравнительно высоких температурах (у кислот комплексы устойчивы и в парах, а у фенолов и спиртов в жидком состоянии они устойчивы в широком интервале температур [23,17]) позволяют усомниться в справедливости той точки зрения, что и у ассоциированных соединений единицей вязкого течения является отдельная молекула. Аномально повышенное значение η ассоциированных соединений можно объяснить тем, что их макросвойства определяются не свойствами их молекул, а таковыми свойствами их комплексов, являющихся единицей их вязкого течения. Если учесть, что масса комплекса равна zm (z — число молекул в комплексе), а поляризуемость комплекса приближенно равна $z\alpha$ или $z\,(MR_D)$, тогда для ассоциированных соединений:

$$(\eta_{\text{ассоц}})_{p,T,\Phi} = (zm)^{1/2}\,(z\alpha)^{3/2}\,(A + \text{const}\,\mu_{\text{компл}}). \quad (8)$$

Поскольку $z \geqslant 2$, а дипольный момент молекул в комплексе или растет (у спиртов и фенолов) или уменьшается незначительно (у кислот), из (8) следует, что η ассоциированных соединений должно резко возрастать сравнительно с рассчитанным из свойств одиночных молекул. Пренебрегая различием дипольных моментов молекул в комплексе и у метамерных неассоциированных соединений, можно приближенно рассчитать значение z из соотношения:

$$\frac{\eta_{\text{ассоц}}}{\eta_{\text{метам.эф}}} = \frac{(zm)^{1/2}}{m^{1/2}}\cdot\frac{(z\alpha)^{3/2}}{\alpha^{3/2}}\cdot\frac{(A + \text{const}\,\mu_{\text{компл}})}{(A + \text{const}\,\mu_{\text{молек}})} \approx z^2,$$

откуда

$$z \approx \left(\frac{\eta_{\text{ассоц}}}{\eta_{\text{метам.эф}}}\right)^{1/2}. \quad (9)$$

Значение z, в согласии с рентгено- и электронографическими и другими данными [24], близко у кислот к 2, а у спиртов к 3—4 (табл. 2).

Таблица 2

Значение z ассоциированных соединений

Ассоциированное соединение	Метамерный эфир	Температура °C	$\eta_{\text{ассоц}}/\eta_{\text{метам}}$	z по (9)
н-C_3H_7COOH	$CH_3COOC_2H_5$	20	3,80	1,95
н-C_4H_9COOH	$C_2H_5COOC_2H_5$	20	4,23	2,05
		50	3,28	1,81
н-$C_5H_{11}COOH$	н-$C_3H_7COOC_2H_5$	20	4,79	2,18
		50	3,68	1,92
н-$C_6H_{13}COOH$	н-$C_4H_9COOC_2H_5$	50	3,76	1,92
н-$C_7H_{15}COOH$	н-$C_5H_{11}COOC_2H_5$	50	4,01	2,00
н-C_4H_9OH	$C_2H_5OC_2H_5$	20	12,78	3,57
н-$C_5H_{11}OH$	н-$C_3H_7OC_2H_5$	20	11,64	3,41
н-$C_6H_{13}OH$	н-$C_3H_7OC_3H_7$	20	12,68	3,55

Из (8) следует так же, что при сохранении значения z сами ассоциированные соединения между собою должны подчиняться тем же зависимостям, что и нормальные жидкости. Поскольку в гомологических рядах спиртов и кислот (рис. 3) вязкость изменяется так же, как и в

рядах их эфиров, повидимому, удлинение углеводородной цепи, по крайней мере, начиная с пятого члена, не изменяет значения z. Не изменяется значение z и при переходе от ациклического спирта к соответствующему циклическому спирту.

В настоящей работе использованы не только литературные данные о вязкости жидкостей, но и результаты наших измерений. Измерена вязкость 34 замещенных бензола при двух температурах.

Получение, очистка и характеристика изученных веществ детально описаны ранее [17]. Расчет вязкости производился по формуле $\eta_x = \eta_b \frac{d_x t_x}{d_b t_b}$, где η_b — коэффициент вязкости воды при 20°С, d_b — плотность и t_b — время истечения воды при 20°С; η_x, d_x и t_x — значения соответственно для исследованного вещества. Время истечения t_x при 131, 172 и 184° 34 соединений (табл. 1) было измерено в вискозиметре Оствальда. Вискозиметр был соединен со стеклянной пробкой с двумя отверстиями для термометра и пикнометра. Пробка на шлифе вставлялась в паровой термостат [25]. Все определения были проведены с тем же вискозиметром со временем истечения для воды, равным 131 сек. Почти во всех случаях t_x определялось для двух и более образцов того же вещества. Отклонение между отдельными определениями t_x составляло максимум $\pm$ 0,5 сек. Одновременно определялись значения d_x [17,18]. Полученные значения η_x в большинстве случаев удовлетворительно согласуются с имеющимся литературными данными (табл. 1).

ВЫВОДЫ

1. Установлены зависимости между значениями вязкости нормальных жидкостей и свойствами составляющих их молекул.

2. На основании установленных зависимостей объяснен характер изменения вязкости в гомологических и изологических рядах, а также в рядах замещенных.

3. Установлены и объяснены особенности вязкости соединений, ассоциированных меж- и внутримолекулярно путем образования водородных связей.

4. Определены значения вязкости 34 замещенных бензола при 131 и 184° (или 172°).

Политехнический институт
им. В. И. Ленина
Харьков

Поступила
15. VI. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Kreman, Mechanische Eigenschaften flüssiger Stoffe, стр. 276, 293, 1928; J. Friend, W. Hargreaves, Phil. Mag., 35, 136, 1944: E. Bingham, Fluidity a. Plasticity, 1922; E. Bingham, S. Stookey, Journ Amer. Chem. Soc., 61, 1625, 1939; R. Linke, Zs. phys. Chem., A., 188, 11, 1941; H. Kierstead, J. Turkewich, Journ. Chem. Pys., 12, 24, 1944.
2. А. Е. Луцкий, Журн. физ. химии, 29, 983, 1955.
3. С. Е. Бреслер, А. Ландерман, ЖЭТФ, 10, 250, 1940.
4. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ГИИЛ, 1948, стр. 466, 469, 483, 478.
5. Г. М. Панченков, Теория вязкости жидкостей, Гостоптехиздат, 1947, стр. 82, 56.
6. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, 1945, стр. 182, 185; Статистическая физика, 1948, стр. 343.
7. Г. Штаудингер, Высокомолекулярные органические соединения, ОНТИ, 1936, стр. 50; P. Flory, Journ. Amer. Chem. Soc., 62, 1057, 1940.
8. J. Friend, Trans. Farad. Soc., 34, 813, 1938.
9. A. Doolittle, Journ. Appl. Phys., 22, 1471, 1951.
10. F. London, Trans. Farad Soc., 33, 8, 1937; J. Slater, J. Kirkwood, Phys. Rev., 37, 682, 1931.
11. E. Irany, Journ. Amer. Chem. Soc., 61, 1734, 1736, 1939; S. Kyropoulos, Journ. Chem. Phys., 7, 52, 1939.
12. A. Ward, Trans. Farad. Soc., 33, 88, 1937.
13. A. Dunstan, Th. Hilditch, F. Thole, Journ. Chem. Soc., 103, 133, 1913.

14. F. Thole, Journ. Chem. Soc., 105, 2004, 1914.
15. A. Doolittle, Journ. Appl. Phys., 22, 1031, 1951; W. Heston, E. Hennely, Ch. Smyth, Journ. Amer. Chem. Soc., 72, 2071, 1950; S. Mumford, J. Phillips, Journ. Chem. Soc., 75, 1950; A. Dunstan, F. Thole, P. Benson, Journ. Chem. Soc., 105, 782, 1914.
16. A. Schmidt, W. Schoeler, K. Eberlein, Ber., 74 B, 1313, 1941.
17. A. E. Луцкий, Докторская диссертация, Библиотека им. В. И. Ленина, Москва, 1949.
18. А. Е. Луцкий, Журн. физ. химии, 28, 205, 1954; Журн. общей химии, 20, 801, 1950.
19. R. Gartenmeister, Zs. phys. Chem., 6, 524, 1890; A. Dunstan, F. Thole, Journ. Chem. Soc., 103, 127, 1913; Journ. chim. phys., 7, 204, 1909; A. Dunstan, K. Wilson, Journ. Chem. Soc., 91, 90, 1907, S. Bowden, E. Butler, Journ. Chem. Soc., 75, 1939.
20. А. Е. Луцкий, Журн. физ. химии, 25, 1399, 1951; R. Gartenmeister (см. [19]); Э. Гатчек, Вязкость жидкостей, ОНТИ, 1935, стр. 123.
21. A. Bramley, Journ. Chem. Soc., 109, 10, 459, 1916; J. Geddes, E. Bingham, Journ. Amer. Chem. Soc., 56, 2625, 1934; J. Friend, W. Hargreaves, Phil. Mag., 36, 731, 1945.
22. L. Grünberg, A. Nisson, Trans. Farad. Soc., 45, 125, 1949; A. Ward, Trans. Farad. Soc., 33, 96, 1937.
23. P. Allen, L. Sutton, Acta Cryst., 3, 46, 1950; S. Bauer, J. Beach, J. Simons, Journ. Amer. Chem. Soc., 61, 19, 1939; M. Telang, Journ. Phys. Chem., 59, 373, 1946; J. Friend, Trans. Farad. Soc., 34, 818, 1938; А. Е. Луцкий, Усп. химии, 23, 479, 1954.
24. Л. Паулинг, Природа химической связи, ГХИ, 1947, 299; W. Sacharaisen, Journ. Chem., Phys., 3, 158, 1935.
25. А. Е. Луцкий, М. М. Брагилевская, Завод. лаборат., 754, 1950.

955 ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ т. XXIX, вып. 7

КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ БИКАРБОНАТА КАЛИЯ

М. М. Павлюченко и Е. Н. Вайнштейн

Разложение бикарбоната калия относится к числу гетерогенных ре-кций, протекающих с участием твердых тел. Изучению их посвящено начительное число работ. В последние годы достигнуты значительные спехи как в исследовании механизма, так и в разработке формальной инетики этих реакций. Получен ряд кинетических уравнений, хорошо писывающих ход реакций. Однако часто один и тот же эксперименталь-ый материал одинаково хорошо описывается рядом уравнений, выве-енных из совершенно различных предположений о механизме реакции. бъясняется это тем, что полученные уравнения содержат по две-три кон-танты, на которые не налагаются какие-либо ограничения, и численные начения которых находятся графическим методом. Естественно поэтому, то кинетический анализ экспериментальных данных, проведенный при омощи того или другого уравнения, не является безусловным доводом пользу того, что реакция протекает по механизму, который положен основу вывода данного уравнения.

Развивавшиеся в кинетике гетерогенных химических реакций на про-яжении последних 30 лет ядерные представления [1], согласно которым корость химической реакции и характер кинетических кривых опреде-яются скоростью образования ядер, числом промежуточных стадий, вязанных с их образованием, формой ядер и каталитическим действием онечного твердого продукта, нуждаются в экспериментальной проверке. Имеющиеся экспериментальные данные в ряде случаев не могут быть объ-снены указанными представлениями. Изучение каталитического дей-твия твердого продукта реакции показывает в подавляющем большинстве лучаев, что последний либо не оказывает влияния на скорость реакции, ибо замедляет ее.

Настоящая работа посвящена изучению кинетики разложения би-арбоната калия при разных температурах и выяснению влияния ряда акторов на скорость разложения.

Кинетика разложения бикарбоната калия изучалась в вакуумной установке, остоящей из реакционного сосуда, ртутного манометра и форвакуумного асоса, позволяющего получать вакуум до 10^{-2} мм. Выделяющиеся при разложении икарбоната калия пары воды поглощались гранулированным хлористым кальцием и ятиокисью фосфора. Навеска соли для опыта в количестве одного грамма помещалась реакционный сосуд, в который затем вставлялась трубка с хлористым кальцием и ятиокисью фосфора для поглощения паров воды. Таким образом ртутный манометр оказывал давление только углекислого газа. Поглощение паров воды исключало воз-ожность протекания реакции в обратном направлении и их конденсацию на стенках становки, что приводило бы к растворению CO_2.

Температура в воздушном термостате поддерживалась постоянной с точностью до ,5° при помощи реле и контактного термометра. Скорость реакции определялась от-ошением разности изменения давления за небольшой промежуток времени ко вре-ени, в течение которого произошло это изменение. Реакция проводилась до полного азложения соли, что определялось по отсутствию изменения давления в системе. Давление CO_2 в реакционном сосуде после полного разложения было около 430 мм.

Применявшийся нами бикарбонат калия содержал по данным химического ана-иза 98,7% $KHCO_3$ и следы K_2CO_3. Для опытов брались кристаллы приблизительно динакового размера — 2,5 мм. Число их на грамм навески составляло 33—36.

Опыты проводились при температурах 158, 165, 175, 185, 193, 203 и 214° С. Изменение скорости разложения во времени представлено кри-

выми *1*, *2* и *3* рис. 1 и кривыми *1*, *2*, *3* и *4* рис. 2. На оси ординат отложена скорость реакции, на оси абсцисс — время от начала опыта. Из приведенных данных видно, что при всех температурах в начальный момент наблюдается в течение 2—3 мин. индукционный период, за которым следует весьма быстрое нарастание скорости реакции, достигающей через 3—10 мин. своего максимального значения и затем постепенно уменьшающейся до нуля.

Измерение температуры в реакционном сосуде после его погружения в термостат показало, что период индукции связан, повидимому, со временем нагрева навески до температуры, при которой происходит разложение. Наблюдения за отдельными кристаллами показали, что реакция начинается на отдельных центрах и затем быстро распространяется по поверхности, покрывая ее продуктом реакции в момент достижения максимума. Количество выделившегося CO_2 до максимума при всех температурах было приблизительно одинаково и составляло около 10% выделяющегося при реакции газа. С увеличением температуры скорость реакции увеличивается, причем температурный коэффициент ее в максимуме равен 1,23. Так как к моменту достижения максимальной скорости, по нашим наблюдениям, вся поверхность кристаллов практически покрывается продуктом реакции и количество выделившегося CO_2 приблизительно одно и то же, то реакционная поверхность (S) при всех температурах будет иметь одно и то же численное значение. Следовательно, скорость реакции при $S = \text{const}$ в зависимости от температуры будет выражаться уравнениями

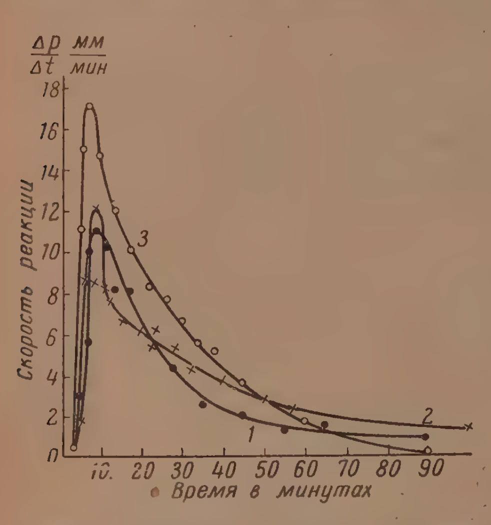


Рис. 1. Зависимость скорости разложения бикарбоната калия от времени при температурах: *1* — 158, *2* — 165 и *3* — 175° С

$$\frac{dp}{dt} = k_0' \, e^{-q/RT}, \qquad (1)$$

где

$$k_0' = k_0 S,$$

откуда

$$\lg \frac{dp}{dt} = -\frac{q}{2{,}3RT} + \lg k_0' = \lg v.$$

Зависимость $\lg v$ от $1/T$ представлена на рис. 3, из которого видно, что все точки хорошо укладываются на прямую.

После максимума реакция распространяется сплошным фронтом с постоянной линейной скоростью, равной

$$\frac{du}{dt} = b. \qquad (2)$$

Толщина прореагировавшего слоя (u) после максимума в зависимости от времени равна

$$u = bt. \qquad (3)$$

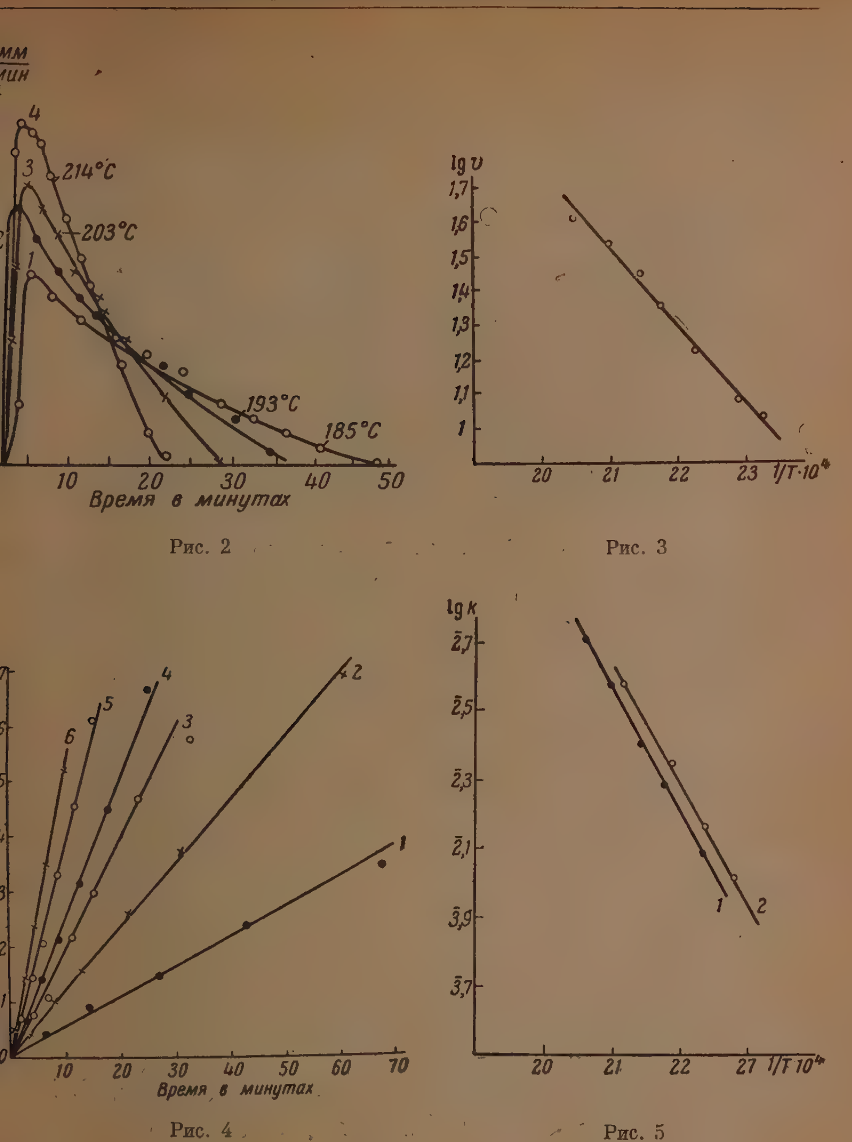


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 4

Рис. 5

2. Зависимость скорости разложения бикарбоната калия от времени при температурах: *1* — 185, *2* — 193, *3* — 203 и *4* — 214° С

3. Зависимость логарифма скорости разложения $KHCO_3$ в максимуме от $1/T$

4. Зависимость $1-\sqrt[3]{1-\alpha}$ от времени для реакции разложения неизмельчен- $KHCO_3$ при температурах: *1* — 165, *2* — 175, *3* — 185, *4* — 193, *5* — 203 и *6* — 214° С

5. Зависимость логарифма константы скорости разложения: *1* — крупнокристаллического и *2* — измельченного бикарбоната калия от $1/T$

ажая u в уравнении (3) через V_0 и V_t, получаем

$$1-\sqrt[3]{1-\alpha}=kt, \tag{4}$$

α — доля прореагировавшего вещества, V_0 — объем вещества в на-ьный момент, V_t — объем прореагировавшего вещества к моменту

времени t. Уравнение (4) достаточно хорошо описывает реакцию после максимума, и константа на всем протяжении сохраняет постоянное значение.

На рис. 4 представлена зависимость $1-\sqrt[3]{1-\alpha}$ от времени для опытов, проведенных при температурах 165, 175, 185, 193, 203 и 214° С. Как и следует из уравнения (4), линейная зависимость $1-\sqrt[3]{1-\alpha}$ от после максимума хорошо соблюдается на протяжении всей реакции. Лишь при температуре 158° наблюдается уменьшение констант с течением времени, обусловленное, как нам кажется, тем, что при больших давлениях выделившегося газа затрудняется диффузия CO_2 и H_2O границы раздела, что приводит к увеличению скорости обратной реакции. По литературным данным давление диссоциации $KHCO_3$ при 157° С равно 760 мм [2] и превышает на 330 мм давление CO_2 в системе после полного разложения навески. Уменьшение диффузии газов с границы раздела, приводящее к уменьшению скорости реакции, наблюдается также и при разложении в атмосфере воздуха. При давлении воздуха 200 мм скорость реакции уменьшалась в 1,6 раза.

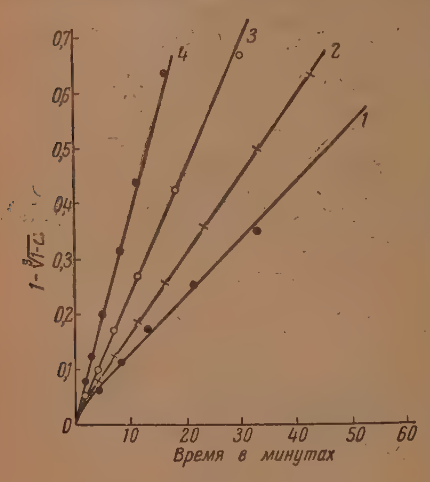


Рис. 6. Зависимость $1-\sqrt[3]{1-\alpha}$ от времени для реакции разложения измельченного $KHCO_3$ при температурах: *1* — 165, *2* — 174, *3* — 184 и *4* — 203°С

Тот факт, что экспериментальные данные хорошо описываются уравнением (4), показывает, что разложение протекает в кинетической области, и скорость лимитируется не диффузией, а химическим процессом. Зависимость $\lg k$ от $1/T$ представлена кривой *1* рис. 5. Найденная из наклона кривой энергия активации равна 15 900 кал/моль.

Крупнокристаллический $KHCO_3$		Измельченный $KHCO_3$	
Температура в °С	Значения, вычисленные из уравнения (4)	Температура в °С	Значения, вычисленные из уравнения (4)
165	0,0054	165	0,011
175	0,0114	174	0,015
185	0,02	184	0,023
193	0,0255	203	0,037
203	0,038		
214	0,052		

Крупнокристаллический бикарбонат калия измельчался в фарфоровой ступке, просеиванием через сита выделялась фракция с размерами частиц приблизительно 0,03—0,05 мм. Уменьшение размеров кристаллов с 2,5 до 0,03—0,05 мм должно привести к увеличению поверхности в 50—85 раз. Истинная поверхность была несомненно больше вычисленной, так как частицы, прошедшие через отверстие 0,05 мм, могли представлять собой конгломераты, состоящие из многих частиц меньших размеров

тому вычисленное нами увеличение поверхности при измельчении о минимальным. Если бы реакция протекала только на геометрической ерхности, то скорость ее при измельчении кристаллов должна была ьно увеличиться. Опыты по разложению измельченного бикарбоната водились при температурах 165, 174, 184, 203° С. Характер кинетиких кривых при всех температурах сохранялся тот же, что и для неельченной соли. Высота максимума на кривых скорость — время и мя его достижения незначительно отличались (20—40%) от высоты симума и времени его достижения для крупнокристаллического бибоната. Анализ же экспериментальных данных после максимума проился при помощи того же уравнения (4).

Результаты анализа представлены кривыми *1*, *2*, *3* и *4* на рис. 6, из кото- о видно, что линейная зависимость $1 - \sqrt[3]{1-\alpha}$ от времени соблются после максимума на всем протяжении реакции. Лишь при темпеуре 165° С, как и с крупнокристаллическим бикарбонатом, наблюдается онцу реакции отклонение от линейной зависимости. Средние значения станты k, вычисленные для крупнокристаллического и измельченного арбоната, приведены в таблице, из которой видно, что при одной и же температуре, исключая 165°, значения k отличаются не более чем 35%, несмотря на то, что поверхность изменилась более чем в 50 раз.

Зависимость $\lg k$ от $1/T$ для реакции разложения измельченного бикарата представлена прямой *2* на рис. 5. Вычисленная из наклона прямой огия активации равна 15 100 кал/моль и совпадает в пределах ошибки та с энергией активации, найденной для реакции разложения крупносталлического бикарбоната.

С момента распространения реакции сплошным фронтом, что приблиельно совпадает с пересечением зон реакции, величина реакционной ерхности должна выражаться уравнением

$$S = k_0 (p_м - p_t)^{2/3}, \qquad (5)$$

$p_м$ — разность давлений выделившегося газа после полного разлоия и в максимуме скорости. Увеличение поверхности в 50 раз должно о бы увеличить во столько же раз k_0 и, следовательно, константу k, дящую в уравнение (4). Так как этого не наблюдается, то можно было допустить, что активные центры и зародыши продукта реакции возниот в объеме кристалла, и реакция протекает не только на поверхности, и во всем объеме. Однако если бы реакция протекала в объеме, то вызающийся газ, создавая высокое давление внутри кристалла, вызывал растрескивание и самораздробление кристаллов. В действительности кристаллы продукта реакции даже после полного разложения бикарата сохраняли свою прежнюю форму. Весьма слабое влияние измельия на скорость реакции и на константу k можно объяснить наличием сходных кристаллах большого числа трещин и блоков, расположенных только на поверхности, но и во всем объеме кристаллов. Поэтому сумная поверхность кристалла, включая и внутреннюю, может превыь геометрическую в десятки раз. Следовательно, измельчение не кно существенным образом влиять на увеличение суммарной поверхти и на скорость реакции. Наличие дефектов и трещин в кристаллах арбоната калия нами установлено флуоресцентным методом, применмым для обнаружения трещин в металлических изделиях [3]. Так как щины по своим размерам могут быть малы, то их заполнение флуоресующим раствором производилось под вакуумом после удаления возa из трещин. При освещении ультрафиолетовым светом кристалла CO_3, с поверхности которого удален флуоресцирующий раствор, людалось большое число флуоресцирующих полос, указывающих на ичие поверхностных трещин.

Ускорение реакций, протекающих с участием твердых тел, объясняют

обычно каталитическим действием образующегося твердого проду реакции. Некоторые [4] считают, что протекание реакций на межфазо границе является следствием катализа. В опубликованных нами рабо [5] показано, что нарастание скорости реакции и ее протекание на меж

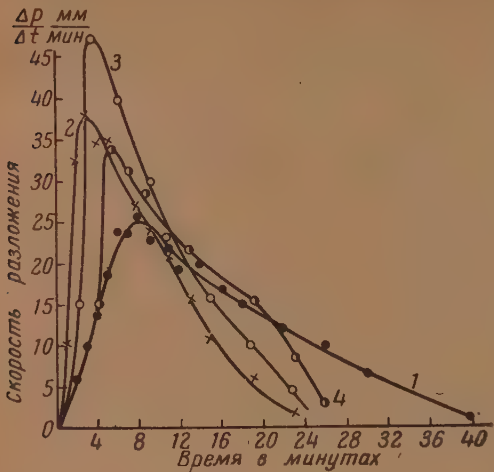


Рис. 7. Кинетика разложения крупнокристаллического и измельченного бикарбоната калия с нанесенным из раствора продуктом реакции K_2CO_3 на поверхность бикарбоната

зовой границе связаны пр де всего со структурой тв дого тела и с высокой ре ционной способностью час в момент распада исход твердой фазы. Наши поп ки [6], как и многих д гих исследователей [7], до зать экспериментально, твердый продукт реакции тализирует разложение, ложительных результатов дали. Представлялось этому интересным изуч влияние конечного прод та — карбоната калия — скорость разложения бик бoната. Для получения ного контакта между п дуктом реакции и исходн веществом последний на сился на поверхность бик боната из раствора. В на щенный раствор карбон калия помещался измельченный или крупнокристаллический бикар нат, и затем под вакуумом удалялся растворитель Выпавший из твора кристаллогидрат карбоната калия при нагревании под вакуумом теряет свою кристаллизационную воду и при температуре около 100° полностью ее отдает [8]. Для опыта бралось такое количество смеси, в котором содержался 1 г бикарбоната. Результаты опытов, проведенных при 203° С, представлены кривыми *1*, *2*, *3* и *4* рис. 7, из которых следует, что скорость разложения измельченного и крупнокристаллического бикарбоната с нанесенным на его поверхность карбонатом (кривые *2* и *1*) — та же, что и без карбоната (кривые *3* и *4*). Кинетические кривые разложения бикарбоната, в одном случае растертого с продуктом реакции K_2CO_3, полученным от дыдущего опыта, в другом — перемешанного и спрессованного с представлены кривыми *1* и *2* рис. 8.

Рис. 8. Кинетика разложения бикарбоната лия: *1* — растертого и *2* — спрессованно продуктом реакции K_2CO_3

Скорость реакции, как видно из кривых, проходит через два ма мума, причем скорость разложения ни в одном из них не больш меньше скорости разложения чистого бикарбоната. Таким образ данной реакции внесение продукта реакции карбоната не увел а, наоборот, уменьшает скорость разложения.

Реакция разложения бикарбоната калия при изученных нами температурах протекает по следующему уравнению:

$$2KHCO_3 = K_2CO_3 + H_2O + CO_2 + \overline{Q}.$$

риведенное уравнение разложения подтверждается как литературными], так и нашими данными. Количество выделившегося CO_2, а также изенение веса после разложения показывают, что конечными продуктами вляются K_2CO_3, CO_2 и водяной пар, поглощаемый P_2O_5. Так, например, одном из опытов навеска $KHCO_3$ составляла 0,5234 г, а после опыта 3714 г, что точно соответствует образованию K_2CO_3. Кристаллогидраты $_2CO_3$ в интересующей нас области температур не образуются, так как ыше 100° C они неустойчивы и разлагаются.

Тепловой эффект $\overline{Q}$, вычисленный на основании данных, взятых из изико-химических таблиц Ландольта-Бернштейна для тепловых эффекв отдельных реакций, равен 30,2 ккал.

Таким образом реакция разложения бикарбоната является эндотерческой и протекает с поглощением тепла 15,1 кал/моль. Средняя энерия активации разложения крупнокристаллического и измельченного икарбоната калия, вычисленная из наклона кривых $\lg k - 1/T$, равна 5 500 кал/моль и равна, в пределах точности вычисления тепловых эфектов и энергии активации, тепловому эффекту разложения бикарбоата. Если принять, что $Q = q_2 - q_1$, то из этого следует, что энергия ктивации образования бикарбоната равна нулю. Повидимому, реакцию бразования бикарбоната из K_2CO_3, H_2O, CO_2 следует рассматривать как еакцию взаимодействия между K_2CO_3 и H_2CO_3. Исследования дегидраации некоторых кристаллогидратов [10] также показали, что энергия ктивации разложения равна тепловому эффекту их образования. Следоательно, энергия активации образования кристаллогидратов равна улю.

Аналогичные данные получены нами и для реакций образования ммиакатов [11]. Наличие таких реакций показывает, что среди гетероенных реакций, протекающих с участием твердых тел, имеются такие, оторые не требуют энергии активации, и, следовательно, каталитическое ействие образующегося твердого продукта (кристаллогидрата, аммиаата, карбоната и т. д.) должно сводиться к нулю.

ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика разложения бикарбоната калия в интервале темератур 158—214° C. Реакция разложения протекает с нарастанием скоости, которая проходит через максимум и убывает до нуля.

2. Реакция начинается на отдельных центрах и затем быстро распространяется по поверхности, покрывая последнюю через 5—10 мин. тверым продуктом реакции.

3. Увеличение геометрической поверхности более чем в 50 раз не лияет практически на скорость реакции, что связано с большой внутреней поверхностью кристаллов.

4. Энергия активации разложения бикарбоната калия равна 15 500 кал совпадает в пределах ошибки опыта с тепловым эффектом реакции разожения бикарбоната.

5. Показано, что продукт реакции K_2CO_3, нанесенный как из раствора а поверхность кристаллов бикарбонатов, так и растертый и спрессованый с бикарбонатом, не увеличивает скорости разложения.

Белорусский государственный
университет им. В. И. Ленина
Минск

Поступила
5.VII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Ерофеев, Известия АН БССР, № 4, 1950. N. Mott, Proc. Roy. Soc., 172, 325, 1939; J. Macdonald a. Hinshelwood, Journ. Chem. Soc. (L), 127, 2764, 1925.
2. Ван-Аркель, Химическая связь, 1935, стр. 150.
3. А. В. Корякин и Л. С. Лаврентьев, Заводская лаборатория, № 1951.
4. G. M. Schwab, E. Pietsch, Zs. Elektrochem., 35, 573, 1929; Б. В. Ерофеев, Уч. зап. БГУ им. В. И. Ленина, сер. хим. вып. 14, 1, 1953.
5. М. М. Павлюченко, Журн. физ. химии, 23, 800, 1949; Уч. зап. БГУ им. В. И. Ленина, сер. хим. № 13, 18, 1951.
6. М. М. Павлюченко, Я. С. Рубинчик, Журн. прикл. химии, 2 666, 1951; М. М. Павлюченко и Э. Гуревич, Журн. общ. хими 21, 467, 1951.
7. Е. С. Осиновик, Канд. диссертация, 1952; Минск; В. П. Корние ко, Автореферат, канд. диссерт., Государственный университет, 1952, Харько
8. Ю. В. Корякин, Чистые химические реактивы, Госхимиздат, М., 194 стр. 198.
9. Coven a. Sand, Journ. Chem. Soc., 105, 2752, 1914.
10. N. E. Garner, Trans. Farad. Soc., 34, 940, 1938.
11. М. М. Павлюченко, Уч. зап. БГУ им. В. И. Ленина, 1951; М. М. Павлюченко и Г. А. Лазерко, Журн. физ. химии, 28, 102, 1954.

КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИДИСПЕРСНОЙ СМЕСИ

Г. А. Аксельруд

Изучение кинетики растворения смеси твердых частиц разного раз-ера представляет практический интерес. В химической технологии не-ало примеров растворения материалов после предварительного дробле-ия или помола; последние операции всегда приводят к образованию олидисперсных смесей или порошков. Между тем подавляющее число сследований по кинетике растворения проводилось с монодисперсными истемами. В ряде экспериментальных работ твердые частицы, предна-наченные для растворения, имели форму цилиндров, таблеток одина-овых размеров [1, 2]. В других работах дробленые частицы имели весь-а близко стоящие друг к другу размеры. Отбор таких частиц прово-ился при помощи сит с небольшой разницей в размере отверстия [3]. тремление иметь дело с частицами одного размера понятно: здесь про-е истолковать результаты опыта, проще построить количественную еорию.

В настоящий момент, однако, уже накоплен достаточный теоретиче-кий и экспериментальный материал для изучения скорости растворения олидисперсной смеси или порошка.

В основу изучения кинетики растворения смеси следует положить за-он кинетики растворения, сформулированный А. Н. Щукаревым. В при-енении к растворяющейся частице этот закон запишется в виде:

$$-\frac{dG}{dt} = kS(c_s - c), \qquad (1)$$

— вес растворяющейся частицы ко времени t; k — коэффициент скоро-ти растворения; S — поверхность растворения; c_s — концентрация насы-ения; c — концентрация раствора к моменту времени t.

Для дальнейшего преобразования (1) введем допущение о подобном реобразовании частицы при растворении. Иными словами, будем пола-ать, что частица, уменьшая свои линейные размеры, не меняет своей ормы.

Такое допущение оправдано для частиц, свободно движущихся в по-оке жидкости, поскольку последние произвольно меняют ориентацию воих поверхностей. Подобное поведение частиц при растворении неод-ократно наблюдалось различными исследователями [4].

Считая частицу шарообразной, установим ее вес

$$G = \gamma \frac{\pi d^3}{6},$$

— размер частицы в данный момент растворения; γ — удельный вес атериала частицы; поверхность $S = \pi d^2$. Разность концентраций опре-елится

$$c_s - c = c_s - \frac{\Sigma G_0 - \Sigma G}{V} = c_s\left[1 - \frac{\Sigma G_0}{V c_s}\left(1 - \frac{\Sigma G}{\Sigma G_0}\right)\right],$$

ΣG_0 — вес всей смеси до растворения; ΣG — вес всей смеси к моменту ремени t; V — объем раствора.

Обозначим $\beta = \frac{\sum G_0}{\sum G_s}$ и $y = \frac{\sum G}{\sum G_0}$, тогда

$$c_s - c = c_s [1 - \beta (1 - y)].$$

Подставим полученные выражения в уравнении основного закона

$$-\gamma \frac{\pi}{6} 3d^2 \frac{d(d)}{dt} = k\pi d^2 c_s [1 - \beta (-y)].$$

Для приведения этого уравнения к виду уравнения в безразмер величинах введем следующие обозначения:

$\Delta = d_0 - d$ — убыль размера частицы при растворения: $x = \frac{\Delta}{a}$ — размерная убыль диаметра частицы: a — некоторый постоянный ра частицы до растворения; $\tau = \frac{2c_s k}{\gamma a} t$ — безразмерное время растворе

В соответствии с этим уравнение основного закона принимает о чательный вид

$$\frac{dx}{d\tau} = 1 - \beta (1 - y).$$

Конечным результатом изучения кинетики растворения дол явиться функциональная зависимость $y = f_1(\tau)$. Для нахождения этой висимости недостаточно одного уравнения (2), необходимо найти доп нительную связь между переменными в уравнении (2). Такая связь полидисперсной смеси может быть установлена в виде функциональ зависимости

$$y = f(x),$$

устанавливающей зависимость относительного веса твердой фазы от от сительного уменьшения размеров частиц.

Уравнение (3) будет именоваться нами характеристическим урав нием полидисперсного материала, поскольку оно связано с первонача ным весовым распределением матер ла по размерам частиц. Нахожден характеристического уравнения в общ случае можно иллюстрировать при ром.

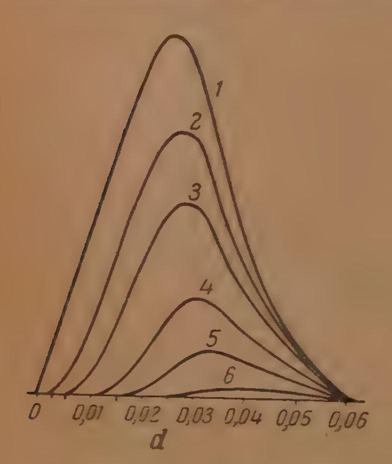


Рис. 1. Определение характеристической функции

Пусть кривая 1 (рис. 1) графичес изображает функцию распределения м териала по размерам частиц до раст рения.

Если размер каждой частицы уме шится на Δ, то частицы с размер $d < \Delta$ исчезнут, а вес частиц с раз ром $d > \Delta$ уменьшится в соотношен $\left(\frac{d-\Delta}{d}\right)^3$.

Таким образом для определен функции распределения, соответству щей размерам частиц, уменьшенным величину $\Delta = 0{,}0025$ см, следует ка дую ординату кривой 1 умножить $\left(\frac{d-0{,}0025}{d}\right)^3$.

Так строится кривая 2. Известно, что площадь под кривой расп деления дает вес всей полидисперсной смеси. Площадь под криво дает величину $\sum G_0$. Площади под кривыми 2, 3, 4 и т. д. дают зна

я ΣG, соответствующие определенным значениям $\Delta: \Delta = 0{,}0025$ см; $= 0{,}005$ см; $\Delta = 0{,}01$ см и т. д. Теперь мы распологаем материалом я построение кривой $y = \frac{\Sigma G}{\Sigma G_0} = f\left(\frac{\Delta}{a}\right)$.

Совместное решение и интегрирование уравнений (2) и (3) представют иногда сложную задачу.

В отдельных случаях эта задача упрощается. Так, при β малом, что ответствует малой засыпке материала по сравнению с весом, необхомым для насыщения, членом $\beta(1-y)$ можно пренебречь по сравнею с единицией:

$$\frac{dx}{d\tau} = 1; \quad x = \tau.$$

десь характеристическое уравнение одновременно представляет собой авнение кинетики в интегральной форме

$$y = f(x) = f(\tau).$$

Первым этапом расчета является построение кривой, отвечающей хактеристическому уравнению, для чего применяется метод, изложенй выше. Так, для кривой *1* (рис. 1), представляющей функцию раседеления материала по размерам частиц до растворения, можно получить кривую *1* (рис. 2), отвечающую характеристической функции

$$\left(x = \frac{\Delta}{a};\ a = 0{,}0255 \text{ см}\right).$$

Следующим этапом является графическое интегрирование уравнения (2):

$$\tau = \int \frac{1}{1 - \beta(1-y)}\, dx.$$

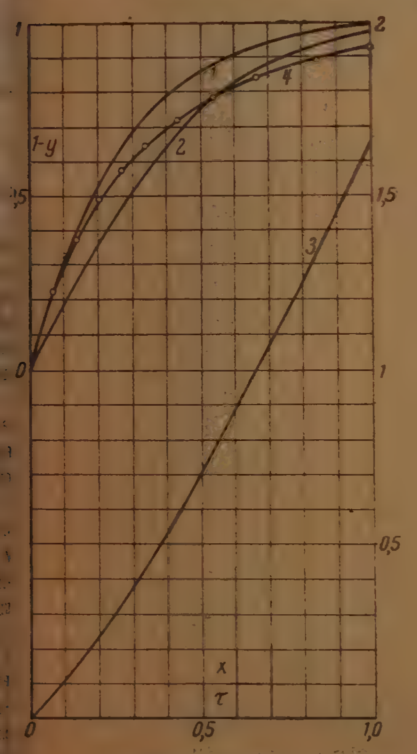


Рис. 2. Графическое интегрирование уравнения кинетики

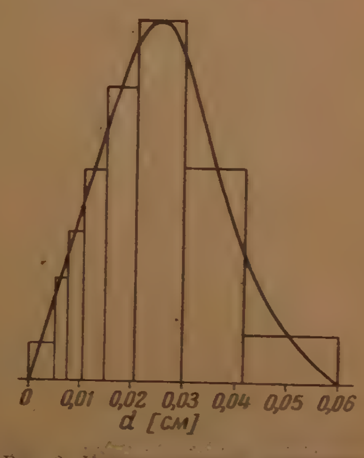


Рис. 3. Кривая весового распределения. Площади прямоугольников соответствуют весам фракций смеси, подготовленной к растворению

Кривая *2* (рис. 2) даст значения $\frac{1}{1-\beta(1-y)}$ в зависимости от x (в римере принято $\beta = 0{,}5$). Кривая *3* (рис. 2), полученная графическим ин-

тегрированием с использованием кривой *2*, даст значения τ. Након
кривая *4* (рис. 2) и представляет искомую кинетическую функцию.

Опыты по растворению гипса в воде проводились в двухлитровом сосуде, с
женном лопастной мешалкой. Число оборотов мешалки поддерживалось постоян
в течение всех опытов. Температура опыта 20°. Расположение мешалки относит
но сосуда не менялось. Вначале был определен коэффициент скорости раствор
гипса в данных условиях. Он оказался равным $k = 0{,}0064$ (см/сек.). Затем была
готовлена смесь различных фракций в соответствии с функцией распределения (рис

Полученная смесь растворялась в воде. Отбираемые через каждые 3 мин. пр
(при помощи пипетки с фильтром) анализировались титрованием «трилоном Б» в
сутствии индикатора хромоген-черного.

Как видно из рис. 2, опытные точки хорошо ложатся на кинети
скую кривую *4*.

Изложенный здесь метод построения кинетической кривой хот
совершенно точен, но сложен. Особенно длителен первый этап, связ
ный с определением характеристической функции; он значительно ус
ряется при вычислении площадей планиметром.

В ряде случаев наблюдается нормальное распределение частиц
размерам [5]. Функция нормального распределения, как известно, им
вид:

$$F_n = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma}\, e^{-(d-a)^2/2\sigma^2},$$

d — размер частицы, a — среднее значение размера частиц; σ — диспе
сия (среднее квадратичное отклонение d от a).

Общий вес смеси до растворения

$$G_0 = \int_0^\infty \gamma \frac{\pi d^3}{6} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma}\, e^{-(d-a)^2/2\sigma^2}\, N d\,(d),$$

N — общее число частиц до растворения.

В результате уменьшения размера частиц на величину Δ вес част
уменьшится

$$G = \int_\Delta^\infty \gamma \frac{\pi d^3}{6} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma}\, e^{-(d-a)^2/2\sigma^2} N \left(\frac{d-\Delta}{d}\right)^3 d\,(d).$$

Относительный вес

$$y = \frac{G}{G_0} = \frac{\int\limits_\Delta^\infty (d-\Delta)^3\, e^{-(d-a)^2/2\sigma^2}\, d\,(d)}{\int\limits_0^\infty d^3 e^{-(d-a)^2/2\sigma^2}\, d\,(d)}.$$

Введем обозначения $z = \frac{(d-a)}{\sigma}$; $\frac{a}{\sigma} = \alpha$; $\frac{\Delta}{a} = x$; $r = \alpha(1-x)$, п
лучим

$$y = \frac{\int\limits_{-r}^\infty (r+z)^3 e^{-z^2/2}\, dz}{\int\limits_{-\alpha}^\infty (\alpha+z)^3 e^{-z^2/2}\, dz}.$$

Выполняя интегрирование, мы получим характеристическое уравнен
в виде

$$y = \frac{(1+\Phi_r)(r^3+3r) + 2I_r(r^2+2)}{(1+\Phi_\alpha)(\alpha^3+3\alpha) + 2I_\alpha(\alpha^2+2)}$$

$$\Phi_r = \frac{2}{\sqrt{2\pi}}\int_0^r e^{-z^2/2}\,dz;\;\; I_r = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-r^2/2};$$

$$\Phi_\alpha = \frac{2}{\sqrt{2\pi}}\int_0^\alpha e^{-z^2/2}\,dz;\; I_\alpha = \frac{e^{-\alpha^2/2}}{\sqrt{2\pi}}.$$

На рис. 4 изображены кривые, соответствующие характеристическому уравнению (4) при некоторых значениях параметра α. Верхняя кривая соответствует $\alpha = \infty$, т. е. монодисперсной системе.

На рис. 5 показано графическое интегрирование уравнения (2) совместно с характеристическими уравнениями при $\alpha = \infty$ (кривые *1*) и при $\alpha = 2$ (кривые *2*); $\alpha = 0{,}5$.

На этом же рисунке указаны результаты опытов по кинетике растворения гипса.

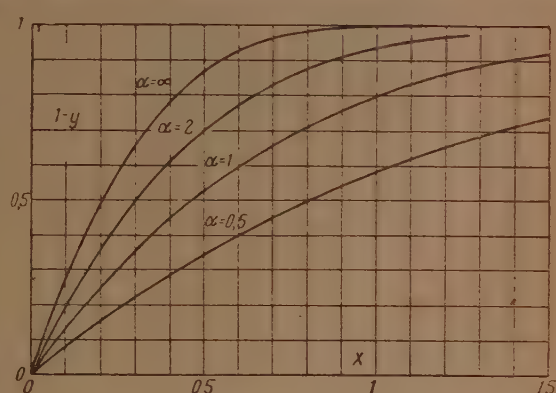


Рис. 4. Графики характеристических функций для полидисперсного материала при первоначальном нормальном распределении

В первом случае растворялось монодисперсная система: частицы имели одинаковые размеры $d = 0{,}036$ (см. рис. 5, кривые *1*). Во втором случае растворялась предварительно приготовленная полидисперсная смесь с первоначальным нормальным распределением частиц по размерам. В обоих случаях наблюдается хорошее совпадение опытных и теоретических данных.

Мы убедились в том, что характер кривой кинетики растворения $y = f(\tau)$ определяется весовым распределением вещества по размерам частиц до растворения.

Изучая форму кривой кинетики растворения, можно определить функцию весового распределения полидисперсной системы. Решение этой задачи и составляет теоретическую основу дисперсного анализа методом скорости растворения [6].

Для упрощения обработки опытных данных следует растворять небольшие количества вещества (по сравнению с количеством, необходимым для насыщения данного объема).

Тогда в соответствии с вышеизложенным кривая кинетики одновременно явится характеристической кривой, имеющей уравнение

$$y = f(x);$$

y — отношение веса частиц в данный момент растворения к первоначальному весу. Это отношение найдется как частное от деления площади под кривой распределения в момент τ к площади под начальной искомой кривой распределения. Однако к моменту времени τ размеры всех частиц уменьшатся на величину Δ, и если начальная функция распределения F, то в рассматриваемый момент функция распределения определится, как $F\left(\frac{d-\Delta}{d}\right)^3$.

Вес вещества при этом составит величину

$$\int\limits_{\Delta}^{\infty} F\left(\frac{d-\Delta}{d}\right)^3 d(d).$$

Этой же величиной определится и относительный вес, если площадь под начальной кривой распределения равна единице

$$\int\limits_{0}^{\infty} d(d) = 1.$$

Таким образом

$$\int\limits_{\Delta}^{\infty} F\left(1-\frac{\Delta}{d}\right)^3 d(d) = f(x);$$

или, переходя к безразмерным величинам: $x=\frac{\Delta}{a}$; $z=\frac{d}{a}$; $Fa=$ $=\varphi(z)$;

$$\int\limits_{x}^{\infty} \varphi(z)\left(1-\frac{x}{z}\right)^3 dz = f(x); \quad (5)$$

$$\int\limits_{x}^{\infty} \varphi(z)\,dz - 3x\int\limits_{x}^{\infty} \frac{\varphi(z)}{z}\,dz + 3x^2\int\limits_{x}^{\infty} \frac{\varphi(z)}{z^2}\,dz - x^3\int\limits_{x}^{\infty} \frac{\varphi(z)}{z^3}\,dz = f(x).$$

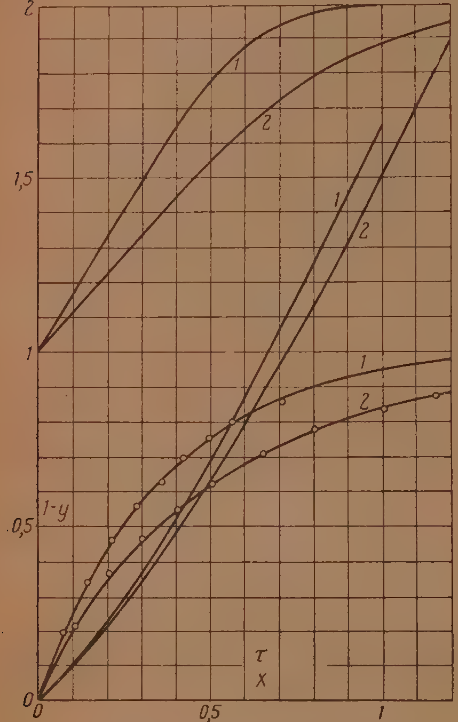


Рис. 5. Построение кривых кинетики растворения. Сравнение с опытом

Четырехкратным дифференцированием (принимая во внимание $\frac{d}{dx}\int\limits_{x}^{\infty}\varphi(z)\,dz = -\varphi(x)$ и аналогичные равенства) убеждаемся в том, что

$$\varphi(x) = \frac{1}{6}x^3 f''''(x). \quad (6)$$

Уравнение (6) и является решением задачи о нахождении функции распределения по кривой кинетики растворения.

ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика растворения полидисперсного материала и дан метод построения кривой кинетики растворения.

2. Дано уравнение для обработки опытных данных по дисперсному анализу методом скорости растворения.

Львовский политехнический институт

Поступила 9. VII. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Hixson, G. Wilkens, Ind. Eng. Chem., Nov., 25, 1933.
2. A. Hixson, S. Baum, Ind. Eng. Chem., 33, 478, 1941; 34, 120, 1942.
3. A. Hixson, J. Crowell, Ind. Eng. Chem., 23, 1931.
4. А. Б. Здановский, Журн. физ., химии, 20, 869, 1946; 25, 170, 1951.
5. Н. А. Фигуровский, Седиментометрический анализ, Изд-во АН СССР, 1948.
6. Г. Г. Егоров, Теория дробления и тонкого измельчения, Л., 1938.

К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ И ЭФФЕКТИВНОГО КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ ВНУТРИ ПОРИСТОГО КАТАЛИЗАТОРА ИЗ КИНЕТИЧЕСКИХ ДАННЫХ

К. Н. Белоногов и Б. И. Попов

Исследования кинетики гетерегенно-каталитических реакций с учетом роцессов массо- и теплопередачи позволяют раскрыть роль диффузионых, адсорбционных и химических явлений в общей скорости процесса. олько принимая во внимание макрокинетические факторы, можно более равильно подойти к решению вопросов о механизме реакции, подборе синтезе катализаторов, об определении оптимальной структуры и разеров зерен катализатора, о выборе оптимальных условий технологиеского режима и т. д.

Однако несмотря на значительные успехи в развитии макрокиненики, достигнутые за последние годы, в основном, благодаря исследоаниям советских ученых [1—10], в большинстве работ по кинетике этерогенно-каталитических реакций не уделяется должного внимания ыяснению роли диффузионных и адсорбционных факторов.

В настоящей статье рассматривается теория одного из методов исследования кинетики гетерегенно-каталитических процессов с целью ыяснения роли диффузионных, адсорбционных и химических явлений общей скорости процесса. В дальнейшем применение излагаемых редставлений будет рассмотрено на примере процесса конверсии окиси глерода.

Из описанных в литературе методов исследования кинетики гетерогенно-каталических процессов наибольшее распространение получили следующие:

1. Проточно-динамический метод. Газовая смесь пропускается через трубку, заолненную брикетами катализатора определенной формы.

2. Метод отдельной гранулы [8]. Газовая смесь омывает отдельную гранулу атализатора.

3. Метод диафрагм [7]. Катализатор запрессовывается в реакционную трубку в иде пористой диафрагмы, омываемой с обеих сторон газовыми смесями определенного остава.

4. Метод гильз [10]. На дне цилиндрической гильзы запрессовывается слой атализатора. Катализатор омывается газовой смесью с открытого конца гильзы.

5. Метод капилляра [11, 12]. Катализатор запрессовывается в реакционную трубу в виде толстостенного капилляра, по внутреннему отверстию которого течет азовая смесь.

Учитывая, что все перечисленные методы в теории расчета имеют много общего, ы рассмотрим здесь подробно расчет процесса лишь в методе капилляра.

Для учета влияния процессов переноса вещества на скорость реакции остаточно знать порядок реакции, не раскрывая механизма, по котоому течет реакция на поверхности. Однако константа скорости реакции а поверхности и ее математическое выражение будут определяться еханизмом процесса. В качестве примера рассмотрим частный случай, огда реакция на поверхности протекает через стадии адсорбции, химического взаимодействия в адсорбированном состоянии и десорбции.

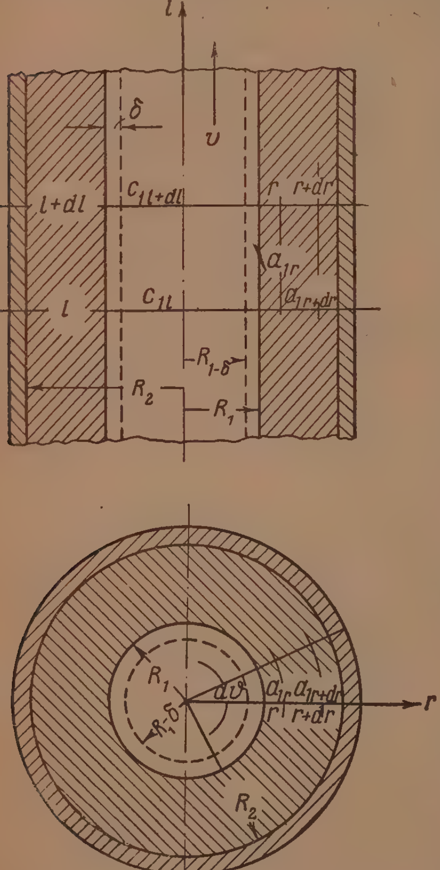
Пусть мономолекулярная обратимая реакция типа $A \rightleftarrows B$ протекает на ористом катализаторе в виде полого цилиндрического стержня, по нутреннему каналу которого течет реакционная смесь.

Молекулы вещества A диффундируют из ядра газового потока к мываемой поверхности катализатора, небольшая часть их реагирует на

внешней поверхности, основная часть диффундирует внутрь катализатор и адсорбируется на внутренней поверхности.

Адсорбированные молекулы A превращаются в B, десорбируются газовую фазу пор катализатора и диффундируют к наружной повер ности катализатора и затем, через ламинарный подслой, — в ядро газо вого потока.

Каждый из этих процессов описывается определенным уравнение Эти уравнения можно получить из условий баланса A и B в элемен тарном объеме от l до $l+dl$ от r до $r+dr$ (см. рисунок). При мем следующие обозначения:



c_i и c_{is} — концентрации реагента ядре потока и на границе омываемо газом поверхности контакта; a_i — кон центрация газа в единице объема ката лизатора; Γ_i — количество адсорбирова ного реагента на поверхности в единиц объема катализатора; b_i — констант скорости внешней диффузии; D_i^* — эф фективный коэффициент диффузии внут ри пористого катализатора; n_i и m_i — константы скорости адсорбции и де сорбции, отнесенные к единице объем катализатора; k_1 и k_2 — константы ско рости прямой и обратной химическо реакции, протекающей на поверхност катализатора, отнесенные к единиц объема катализатора; w — скорость реак ции в единице объема катализатора v — линейная скорость газового поток R_1 и R_2 — внутренний и внешний ради усы полого цилиндра; l и r — текущи координаты по длине и радиусу сло контакта.

Индексы $i=1$ и $i=2$ относятс соответственно к исходному веществ A и продукту реакции B.

Будем рассматривать случа адсорбции компонентов на одно родной поверхности при малы заполнениях и при постоянно температуре.

Принимая, что реагируют толь ко адсорбированные молекулы, коэффициенты диффузии не завися от состава газа, можем написат систему уравнений, характеризующих процесс, в следующей форме.

Подвод реагентов к внешней поверхности:

$$-\frac{R_1}{2} v \frac{dc_i}{dl} = b_i (c_i - c_{is}) \qquad (1$$

и

$$R_1 b_i (c_i - c_{is}) = \int\limits_{R_1}^{R_2} wr\, dr. \qquad (2$$

Внутренняя диффузия компонентов

$$D_i^* \left(\frac{d^2 a_i}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{da_i}{dr} \right) - w = 0. \qquad (3$$

Адсорбция и десорбция компонентов

$$w = n_i a_i - m_i \Gamma_i. \tag{4}$$

Химическая реакция на поверхности

$$w = k_1 \Gamma_1 - k_2 \Gamma_2. \tag{5}$$

Уравнение баланса

$$c_1 + c_2 = c_{10} + c_{20}. \tag{6}$$

Решение системы должно удовлетворять следующим граничным условиям:

$$\text{а)} \quad l = 0, \ c_i = c_{i0}; \ l = \infty; \ c_i = c_{ip};$$

$$\text{б)} \quad r = R_1; \ c_{is} = a_{is}; \ r = R_2; \ \frac{da_i}{dr} = 0.$$

Решая систему уравнений (4) и (5), найдем

$$w = \frac{m_1 k_1 m_2}{m_1 m_2 + k_1 m_2 + k_2 m_1} a_1 - \frac{n_2 k_2 m_1}{m_1 m_2 + k_1 m_2 + k_2 m_1} a_2. \tag{7}$$

По аналогии с классической кинетикой множители перед концентрациями можно назвать константами скорости прямой и обратной реакций на поверхности:

$$\frac{1}{N_1} = \frac{1}{n_1} + \frac{K_\text{р}}{n_2} + \frac{1}{k_1 H_1} \tag{8}$$

и

$$\frac{1}{N_2} = \frac{1}{n_2} + \frac{K_\text{р}}{n_1} + \frac{1}{k_2 H_2}, \tag{8a}$$

где $K_\text{р} = \frac{n_2 k_2 m_1}{n_1 k_1 m_2} = \frac{k_2}{k_1} \frac{H_2}{H_1} = \frac{N_2}{N_1}$ — константа равновесия реакции, а $H_1 = \frac{n_1}{m_1}$ и $H_2 = \frac{n_2}{m_2}$ — коэффициенты адсорбции Генри. Из (3) с учетом граничных условий следует

$$D_1^* a_1 + D_2^* a_2 = D_1^* c_{1s} + D_2^* c_{2s} = \text{const}. \tag{9}$$

С учетом (7) и (9) уравнение (3) можно записать в форме:

$$\frac{d^2 w}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dw}{dr} - \frac{N_1}{D_1^*} \left(1 + K_\text{р} \frac{D_1^*}{D_2^*}\right) w = 0. \tag{10}$$

Интегрируя (10) с учетом граничного условия (б), получим

$$w = N_1 \left[\left(1 + K_\text{р} \frac{b_1}{b_2}\right) c_{1s} + K_\text{р} \left(1 - \frac{b_1}{b_2}\right) c_1 - K_\text{р} (c_{10} + c_{20})\right] \times \\ \times \frac{K_1(p_1 R_2) I_0(p_1 r) + I_1(p_1 R_2) K_0(p_1 r)}{K_1(p_1 R_2) I_0(p_1 R_1) + I_1(p_1 R_2) K_0(p_1 R_1)}, \tag{11}$$

где

$$p_1 = \sqrt{\frac{N_1}{D_1^*}\left(1 + K_\text{р} \frac{D_1^*}{D_2^*}\right)}, \tag{12}$$

а $I_0(p_1 r)$, $K_0(p_1 r)$, $I_1(p_1 r)$, $K_1(p_1 r)$ — модифицированные функции Бесселя первого и второго рода нулевого и первого порядков.

Из (11), (1) и (2) уравнений после ряда алгебраических преобразований и интегрирования находим

$$-\ln\left[c_1 - \frac{K_\text{р}}{1 + K_\text{р}} (c_{10} + c_{20})\right] =$$

$$= \frac{2}{R_1} \frac{l}{v} \frac{1 + K_\text{р}}{\dfrac{1 + K_\text{р} \dfrac{b_1}{b_2}}{b_1} + \dfrac{p_1}{N_1} \Phi(p_1 R)} + \text{const};$$

откуда, с учетом граничного условия а), следует, что const = 0, а K_p представляет собой константу равновесия реакции:

$$A \rightleftarrows B;$$

следовательно:

$$\ln \frac{c_{10} - c_{1p}}{c_1 - c_{1p}} = K\tau, \qquad (1$$

где $\tau = l/v$ — время соприкосновения газа с катализатором, а

$$K = \frac{2}{R_1} \frac{1 + K_p}{\dfrac{1 + K_p \dfrac{b_1}{b_2}}{b_1} + \dfrac{p_1}{N_1} \Phi(p_1 R)} \qquad (1$$

и

$$\Phi(p_1 R) = \frac{I_0(p_1R_1) K_1(p_1R_2) + I_1(p_1R_2) K_0(p_1R_1)}{I_1(p_1R_2) K_1(p_1R_1) - I_1(p_1R_1) K_1(p_1R_2)}. \qquad (1$$

K можно назвать константой скорости процесса в отличие от констант скорости на поверхности N_1 и константы скорости химического взаим действия k_1.

Анализируя уравнение (14), можем сделать следующие выводы. П низких температурах и малой активности катализатора, когда N_1 оче мало и $D_1^* \gg N_1$, функция Φ будет равна

$$\Phi(p_1 R) = \frac{2R_1}{p_1 (R_2^2 - R_1^2)}.$$

Тогда первым слагаемым знаменателя в (14) можно пренебречь, и ура нение (13) примет вид:

$$\ln \frac{c_{10} - c_{1p}}{c_1 - c_{1p}} = \frac{N_1}{v_{\text{объемн}}} \pi (R_2^2 - R_1^2) l (1 + K_p), \qquad ($$

т. е. скорость процесса в этих условиях будет прямо пропорционал объему катализатора и константе скорости на поверхности. Проц протекает во внутренней кинетической области с энергией активаци соответствующей температурной зависимости N_1.

В случае средних значений p_1, порядка 10, и не слишком мал значений R_1, значение функции $\Phi(p_1R)$ близко к единице. Если перв слагаемое знаменателя в (14) будет мало по сравнению со вторым, уравнение принимает вид:

$$K = \frac{2}{R_1}(1 + K_p) \sqrt{\frac{D_1^* N_1}{1 + K_p \dfrac{D_1^*}{D_1^*}}} \cdot \frac{1}{\Phi(p_1 R)}. \qquad ($$

Значение $\Phi(p_1R)$ существенно меняется с изменением температу при не очень больших величинах R_2. Температурная зависимость будет определяться зависимостью $\sqrt{D_1^* N_1}$ и $\Phi(p_1R)$ от температу Энергия активации процесса в целом будет функцией температуры. (ласть Зельдовича [2] в реальном процессе никогда не наблюдае даже при отсутствии внешнедиффузионного торможения. Лишь в слу очень малых значений D_1^* и больших значений p_1 и R_2, когда $\Phi(p_1R) =$ можно наблюдать область Зельдовича, как это было показано С. Я. П жецким [5] и Г. К. Боресковым [4].

При высоких температурах, когда N_1 велико, второе слагаемое знаменателя в уравнении (14) может быть мало по сравнению с первым. Тогда

$$K = \frac{2}{R_1} \frac{1 + K_p}{1 + K_p \frac{b_1}{b_2}} b_1, \tag{18}$$

скорость процесса будет определяться скоростью внешней диффузии.

При изменении температуры имеет место переход из одной макрокинетической области в другую. Он происходит непрерывно, и, следовательно, энергия активации процесса будет непрерывно меняться с изменением температуры от значения, соответствующего энергии активации в кинетической области, до значения, соответствующего температурному коэффициенту b_1, в согласии с выводами С. Я. Пшежецкого и Г. К. Борескова [4].

Рассмотрим возможность определения некоторых физико-химических констант из кинетических опытных данных.

Из (8), (12) и (14) следует

$$K = f(K_p, N_1, q_1, q_2, R_2),$$

где

$$q_1 = \frac{1}{D_1^*} + K_p \frac{1}{D_2^*} \text{ и } q_2 = \frac{1}{b_1} + K_p \frac{1}{b_2}.$$

Значения константы равновесия K_p могут быть рассчитаны на термодинамических данных. Тогда

$$K = f(N_1, q_1, q_2, R_2).$$

Следовательно, принципиально возможно из опытных значений K, при различных значениях R_2, определить N_1, q_1 и q_2. Для этого надо иметь три значения констант K при трех значениях R_2 при одинаковых прочих условиях.

Определить значения констант скоростей химической реакции k_1 и констант скоростей адсорбции и эффективные коэффициенты диффузии из кинетических опытных данных без каких-либо дополнительных условий не представляется возможным.

Значение константы скорости реакции на поверхности N_1 удобно было бы определить из опытных данных для кинетической области по уравнению (16). Но так как кинетическая область практически не реализуема [6], то N_1 следует определять из уравнения (14).

Определив K из опытов при трех значениях R_2, при одинаковых прочих условиях, получим три уравнения типа (14) с различными значениями K и функции $\Phi(p_1 R)$. Решение системы уравнений дает

$$\frac{\frac{1}{K'} - \frac{1}{K''}}{\frac{1}{K'} - \frac{1}{K'''}} = \frac{\Phi'(p_1 R) - \Phi''(p_1 R)}{\Phi'(p_1 R) - \Phi'''(p_1 R)}. \tag{19}$$

Уравнение (19) можно решить графически, вычертив зависимость правой части равенства (19) от p_1.

Найдя значение p_1, из выражения

$$\frac{2}{R_1}\left(\frac{1}{K'} - \frac{1}{K''}\right) = \frac{p_1}{N_1} \frac{1}{1 + K_p},$$

можно определить N_1.

Зная p_1 и N_1 из (12) и (14), можем найти q_1 и q_2. В случаях, когда известны значения коэффициентов диффузии одного из компонентов или

отношения D_1^*/D_2^* и b_1/b_2, из опытных данных можно определить коэффициенты D_1^*, D_2^* и b_1, b_2.

Вид уравнений (13) и (14) определяется лишь порядком реакции и не зависит от предполагаемого механизма. Однако выражение для N_1 [уравнение (8)] в зависимости от механизма протекания реакции на поверхности может быть различным. В связи с этим определенное из кинетических опытных данных значение N_1 не позволяет раскрыть механизм реакции на поверхности. Для решения последнего вопроса необходимы дополнительные опыты, характер которых определяется спецификой реакции.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрен метод определения константы скорости реакции на поверхности и эффективного коэффициента диффузии внутри пористого катализатора из кинетических опытных данных для мономолекулярной обратимой реакции, протекающей на катализаторе в виде полого цилиндрического стержня, по внутреннему каналу которого течет реакционная смесь.

2. Показано, что для нахождения константы скорости реакции на поверхности необходимы кинетические опытные данные на трех катализационных трубках с различными толщинами стенки катализатора.

3. Показано, что для определения эффективных коэффициентов диффузии внутри пористого катализатора из кинетических данных необходимо знать или значение коэффициентов диффузии для одного из компонентов, или их отношение.

Химико-технологический институт
Иваново

Поступила
14. VII. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Изд-во АН СССР, М.— Л., 1947.
2. Я. Б. Зельдович, Журн. физ. химии, 13, 163, 1939.
3. С. Я. Пшежецкий и Р. Н. Рубинштейн, Журн. физ. химии, 20, 1127, 1421, 1946; 21, 449, 1947.
4. Г. К. Боресков, Проблемы кинетики и катализа, т. 6, 426, 1949.
5. С. Я. Пшежецкий, Журн. физ. химии, 19, 376, 1945; 21, 1019, 1947.
6. В. А. Ройтер, Изв. АН СССР, ОХН, 576, 1950.
7. В. А. Ройтер, Г. П. Корнейчук, М. Г. Леперсон, Н. А. Стукановская и Б. И. Толчина, Журн. физ. химии, 24, 459, 1950.
8. М. Г. Русов, О. А. Стрельцов и П. В. Певзнер, Труды Всесоюзного совещания по катализу, Киев, 1950, стр. 164.
9. E. W. Thiele, Ind. Eng. Chem., 31, 916, 1939.
10. E. Wicke u. W. Brotz, Chem.-Eng. Technik, 21, 219, 1949.
11. Л. А. Вулис, Исследование процессов горения натурального топлива, Госэнергоиздат, М. — Л., 1948, стр. 132.
12. Б. И. Попов, Исследование роли процессов переноса вещества в реакции конверсии окиси углерода, Диссертация, ИХТИ, 1951.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ АМАЛЬГАМНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ

А. И. Зебрева, М. Т. Козловский и С. П. Бухман

За последние годы появился ряд подробных исследований в области ...альгамной полярографии [1—6], в которых изучался процесс анодного ...исления амальгамы.

Анодные волны амальгам возникают вследствие окисления находя...егося в ртути металла: теряя электроны, атомы металла превращаются ...ионы, переходящие в раствор. Сила возникающих при этом предельных ...ков обусловлена скоростью диффузии атомов металла в амальгаме. ...и токи, в основном, подчиняются уравнению Ильковича, выведенному ...я обычных полярографических волн,— $I_d = 605\ nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c$, с той ...шь разницей, что D здесь коэффициент диффузии атомов металла в ...альгаме, а не ионов в растворе.

В одной из ранее опубликованных работ [7] нами изучалось поляро...афирование солей различных металлов на капельных амальгамных ...ектродах, причем тогда основное внимание мы уделяли катодному про...ссу восстановления ионов металла и установили в некоторых случаях ...виги потенциала полуволны при полярографировании ионов металлов, ...лее электроотрицательных, нежели металл амальгамы. Эти сдвиги мы ...ъяснили образованием интерметаллических соединений. При поляро...афировании же ионов металлов, более электроположительных, нежели ...талл амальгамы, также наблюдались сдвиги потенциала полуволны, ...ъясняемые в этом случае процессом цементации находящегося в ...створе металла на капельном амальгамном электроде.

Настоящая работа является продолжением этих исследований и пос...щена изучению анодных волн окисления амальгам. Целью этих иссле...ваний являлось: 1) выяснение влияния концентрации металла в амаль...ме на потенциал анодной полуволны и 2) выяснение влияния состава ...на на анодные волны окисления металлов амальгамы, в частности вы...нение влияния ионов более электроположительных металлов, нежели ...талл амальгамы.

Снятие полярограмм проводилось при помощи полярографа системы ...Г. Гринмана (полярограф изготовлен экспериментальными мастерскими ...ститута энергетики АН КазССР). Сила тока измерялась зеркальным ...льванометром типа М-21 с чувствительностью, равной $\sim 1 \cdot 10^{-9}$ А/мм ...и расстоянии зеркала 135 см от шкалы гальванометра).

Прежде всего было проведено полярографическое исследование цин...вых амальгам в интервале концентраций от 1,5 до 15 м-моль цинка на ...тр ртути.

Амальгамы готовились путем электролиза растворов сульфата цинка с ртутным ...одом в специальном электролизере с разделенными целлофановой диафрагмой катод...и и анодным пространствами (при приготовлении амальгам меди и кадмия также ...менялись растворы сульфатов, а при приготовлении свинцовых амальгам — ра...р хлорида свинца в 1 M растворе хлорида натрия). Электролиз проводился до пол...о выделения цинка из раствора. Содержание цинка в амальгаме вычислялось по ко...еству взятого для электролиза сульфата цинка. Готовые амальгамы переносились ...рушу капельного электрода (объем груши — 6 мл). Вся работа проводилась в атмос...е водорода, что позволяло быть уверенным в сохранении постоянства концентрации ...льгамы. Характеристика капилляра снималась для каждой концентрации цинка ...мальгаме после снятия полярограмм при потенциалах, соответствующих потенциа...полуволны.

Таблица 1

Зависимость потенциала полуволны от концентрации цинка в амальгаме
Фон — 0,1 *N* NaCl в присутствии 0,01% желатины; $t = 17$ °C

Концентрация цинка в амальгаме м-моль/л Hg	$E_{1/2}$ н. к. э. с поправкой на омическое сопротивление	$\frac{\Delta E}{\lg \frac{i_d - i}{i}}$	$m^{2/3} t^{1/6}$	D, см²/сек. × 10⁶
1,5	—0,98	—0,031	3,56	14,8
3,0	—0,91	—0,086	3,50	14,6
6,1	—0,84	—0,149	3,46	14,7
9,2	—0,79	—0,172	3,50	14,7
12,2	—0,77	—0,196	3,40	14,9
15,3	—0,75	—0,228	3,28	14,7

Результаты снятия анодных полярограмм амальгам цинка с различным содержанием металла в амальгаме представлены в табл. 1.

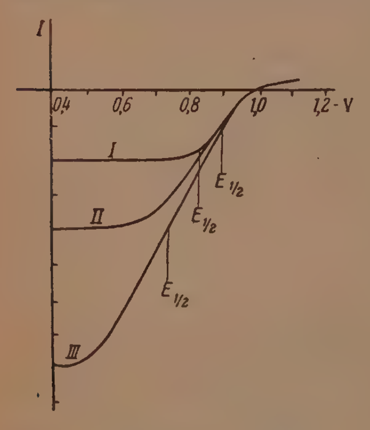


Рис. 1. Влияние концентрации цинка в амальгаме на потенциал полуволны ее анодного окисления: полярограммы анодного окисления амальгам цинка, содержащих: *I*—3 м-моль Zn/л Hg; *II* — 6,1 м-моль Zn/л Hg; *III* — 12,2 м-моль Zn/л Hg; фон — 0,1 *N*NaCl

Как видно из таблицы, в интервал концентраций цинка от 1,5 до 15 м-моль/л Hg разница в потенциалах полуволн достигает 0,23 V. При концентрации цинк в амальгаме свыше 50 м-моль/л смещени потенциала полуволны достигает таки размеров, что анодная волна цинка сли вается с волной окисления ртути и пре дельных токов окисления цинково амальгамы не наблюдается совсем.

По мере увеличения концентраци цинка в амальгаме волна становитс все более и более растянутой (рис. 1), вследствие чего увеличивается также и зна чение углового коэффициента, $\Delta E / \lg \frac{i_d - i}{i}$ что, как известно, служит характеристи кой необратимости процесса.

Сильный сдвиг потенциалов полу волны с изменением концентрации метал ла в амальгаме наблюдался нами лишь случае цинковых амальгам. Опыты, про веденные с кадмиевыми, свинцовыми медными амальгамами, показали, что увеличением концентрации этих металло в а альгаме потенциалы полуволны, если внести поправку на омическо сопротивление, практически почти не изменяются и мало отличаются с соответствующих потенциалов восстановления ионов этих металлов н ртутном катоде (табл. 2).

Значительный сдвиг потенциала полуволны в сторону положительны значений с увеличением концентрации цинка в амальгаме может быт объяснен протеканием какого-то одновременно идущего противополож направленного процесса. Таким побочным процессом, в частности, може являться процесс непосредственного растворения частиц цинка за сч взаимодействия его с ионами водорода (процесс вытеснения — «цеме тации» — водорода цинком*). Врезультате этого предельный ток окисл

* Обычно применяемый в литературе термин «саморастворение» мы считаем н удачным, так как он отражает лишь одну сторону явления — анодный процесс — затушевывает одновременное протекание катодного процесса.

и амальгамы цинка достигается лишь тогда, когда процесс вытеснения дорода (или соответственно какой-либо другой катодный процесс) будет возможен вовсе, либо будет сведен к какому-то постоянному минимуму. м больше цинка в амальгаме, тем большие его количества (при одних тех же потенциалах) могут уходить из амальгамы без регистрации льванометром, и, следовательно, тем более положительный потенциал обходим для достижения предельного тока.

Таблица 2

висимость потенциала полуволны анодного окисления от концентрации металла в амальгаме

Металл	Концентрация металла в амальгаме м-моль/л	$E_{1/2}$ анодного окисления н. к. э.	Фон	$E_{1/2}$ катодного восстановления н. к. э.
ць	7,9	0,06	0,1 N $NaNO_3$	0,04
. . . .	15,7	0,04	То же	—
инец	3,9	—0,37	0,1 N NaCl	—0,39
»	7,7	—0,37	То же	—
дмий	3,5	—0,59	» »	—0,59
»	8,0	—0,58	» »	—
»	15,0	—0,56	» »	—

То, что побочный процесс непосредственного взаимодействия атомов нка с раствором (повидимому, с ионами водорода) действительно имеет сто, было установлено нами кулонометрическими измерениями при одном разложении цинковых альгам.

Анодное разложение цинковых амальгам проводилось в электролизере с разделенными целлофановой перегородкой одным и катодным пространствами. едварительно через анолит пропускался ород с целью удаления растворенного в ктролите кислорода воздуха. В качестве ктролита применялся 0,1 M раствор рида натрия, подкисленный 1—2 капли 1 M HCl. Электролиз проводился при еремешивании при помощи мешалки с тным затвором с постоянным числом ротов, равным 468 об./мин. Кулонометр именялся газовый.

Таблица 3

Выход цинка по току при анодном окислении цинковых амальгам

Концентрация цинка в амальгаме м-моль/л Hg	Плотность тока А/см²	Выход цинка по току в %
46	$2\cdot10^{-3}$	120
92	$2\cdot10^{-3}$	142
92	$8\cdot10^{-3}$	137
115	$7\cdot10^{-3}$	157
138	$2\cdot10^{-3}$	193
460	$3\cdot10^{-3}$	197

Результаты измерений приведены табл. 3.

Как видно из табл. 3, часть цинка выделяется из амальгамы, не контролируясь кулонометром, в результате чего выход цинка из амальгамы току иногда достигает почти 200%. При этом с увеличением концентрации цинка в амальгаме взаимодействие цинка с ионами водорода проходит в большей степени. Процесс этот сопровождается увеличением pH створа и часто выпадением осадка гидроокиси цинка. Совершенно естевенно, что если при потенциалах анодного предельного тока этот побочй процесс не уничтожается совсем, а лишь сводится к определенному стоянному минимуму, то он будет сказываться и на величине предельного тока, регистрируемого гальванометром, а следовательно, и величине коэффициента диффузии, вычисленного по уравнению льковича.

Зависимость коэффициента диффузии атомов металла в амальгам вычисленного по уравнению Ильковича, от состава электролита, омываю щего амальгаму, была установлена в работе [5]. Такого рода зависимост казалась совершенно непонятной и отвергалась другими исследователям в частности А. Г. Стромбергом [1]. Тем не менее, если из экспериментал ных данных А. Г. Стромберга рассчитать по уравнению Ильковича вели чину коэффициента диффузии, то, как видно из табл. 4, его данные такж указывают на подобного рода зависимость.

Таблица 4

Зависимость рассчитанной величины коэффициента диффузии от состава электр лита по данным А. Г. Стромберга и А. И. Зелянской [1]

Цинк			Кадмий		
Электролит	КДТ*	Коэффиц. диффузии $см^2$/сек.· ×10^6	Электролит	КДТ*	Коэффи диффузи $см^2$/сек. ×10^6
1,0 *M* KCl	4,9	16,4	1,0 *M* KNO_3	5,7	22,2
0,2 *M* Na_2HPO_4	4,4	13,3	1,0 *M* KJ	5,5	20,7
1,0 *M* NH_4OH + + 0,1 *M* NH_4Cl	4,6	14,4	1,0 *M* NH_4OH + + 0,1 *M* NH_4Cl	5,4	19,9
1,0 *M* $(NH_4)_2CO_3$	4,6	14,4	0,1 *M* NaOH	5,3	19,1
0,5 *M*NaHO	5,1	17,8			
1,0 *M* Na_2CO_3	4,6	14,4			

* КДТ — константа диффузионного тока = $I_d/m^{2/3}t^{1/6}c$.

По нашему мнению, влияние состава фона на величину предельно анодного тока в действительности объясняется не изменением коэффи циента диффузии, а непосредственным взаимодействием атомов цинк с ионами водорода или с другими компонентами раствора. Поскольк интенсивность этого взаимодействия будет большей или меньшей в зав симости от состава «индифферентного» электролита, постольку предел ный ток анодного окисления цинковых амальгам будет зависеть от х рактера электролита, омывающего амальгаму.

Процесс непосредственного взаимодействия атомов металла амал гамы с ионами водорода и, возможно, следами кислорода, особенно хара терен для амальгам наиболее электроотрицательных металлов. Так, н пример, анодное окисление амальгамы натрия всегда сопровождается зн чительным выделением водорода. Это вызывает настолько сильное сме щение потенциала полуволны анодного окисления в сторону положител ных значений, что получение анодных волн натриевых амальгам стан вится невозможным. Интенсивно проходит этот процесс также в случ цинковых амальгам. Более электроположительные металлы в меньш степени взаимодействуют с ионами водорода, но и в этих случаях во можность непосредственного растворения некоторой части метал за счет взаимодействия его с ионами водорода не может быть исключе совсем.

Если на электродах протекает одновременно несколько процессов, т гальванометр регистрирует лишь результирующий ток, проходящий цепи. Поэтому величина силы тока, обусловленная анодным окислени растворенного в ртути металла (или катодным восстановлением находя щихся в растворе ионов), будет меньше на величину силы тока, обусло ленного любым одновременно идущим и противоположно направленн

оцессом. Для анодных токов таким противоположно направленным оцессом является процесс восстановления ионов и молекул, находяихся в растворе; для катодных токов — процесс окисления металла створенного в ртути.

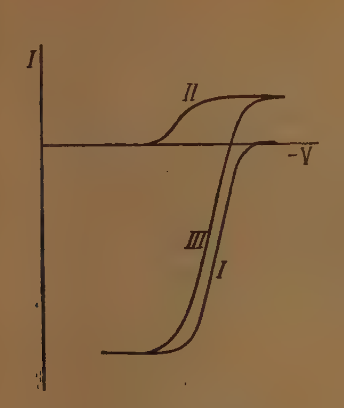


Рис. 2. Полярограммы при одновременном протекании катодного и анодного процессов при близких значениях потенциалов полуволны для катодного и анодного процессов. *I* — анодная волна, *II* — катодная волна, *III* — результирующая волна

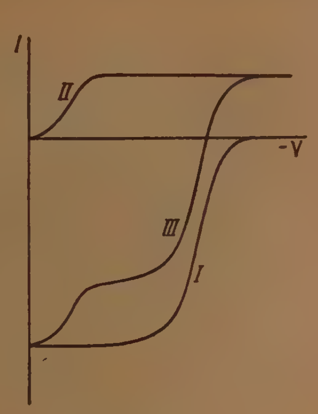


Рис. 3. Полярограммы при одновременном протекании катодного и анодного процессов при большой разности потенциалов полуволны для катодного и анодного процессов. *I* — анодная волна, *II* — катодная волна, *III* — результирующая волна

Влияние противоположно направленного тока может быть различным зависимости от разности потенциала полуволны металла, находящегося амальгаме, и потенциала полуволны ионов, присутствующих в растворе. ли потенциалы анодной и катодной волн мало отличаются друг от друга, при потенциалах, при которых наблюдается предельный анодный ток исления амальгамы, катодный ток восстановления ионов из раствора еет место, но не достигает еще предельных значений, то наличие более ектроположительных, нежели металл амальгамы, ионов в растворе будет азываться лишь на потенциале полуволны, вызывая его смещение в орону положительных значений. Это хорошо видно из рис. 2, где кря *III* получена путем вычитания катодного тока, выраженного кривой , из величины анодного тока (кривая *I*).

Для случая катодных волн смещение потенциала, вызванное одновренно идущим процессом окисления металла амальгамы, направлено в орону отрицательных значений.

Если же потенциалы полуволн настолько различны, что при достижеи предельного тока окисления металла амальгамы возможен еще пральный ток восстановления ионов из раствора, то наблюдающийся сумрный ток будет равен разности предельного тока восстановления и прельного тока окисления. При этом, если концентрация окисляющихся омов металла в амальгаме и ионов в растворе такова, что сила предельго тока окисления больше силы предельного тока восстановления, то удет наблюдаться анодный ток, в противном случае — катодный. Одовременно будет наблюдаться также смещение потенциала полуволны: случае анодной волны — в сторону положительных значений, в случае атодной волны — отрицательных. На рис. 3 кривая *III* получена вычианием катодного тока из величины анодного тока. Как видно из рисунка, ри смещении потенциала в сторону положительных значений до исчезно-

вения катодного тока на анодной волне должна наблюдаться вторая волн[а], соответствующая катодной волне.

Эти положения также были проверены экспериментально. Нами бы[ло]

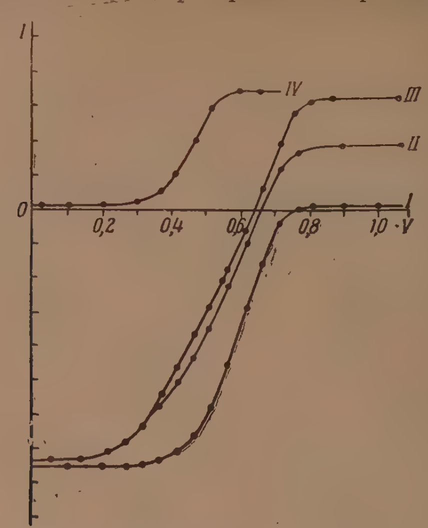


Рис. 4. Полярограммы, полученные с амальгамой кадмия: (5 м-моль Cd/л Hg). *I* — окисление амальгамы кадмия на фоне 0,5 *N* KNO_3; *II* и *III*—анодное окисление амальгамы кадмия в присутствии нитрата таллия (*II* — 3 м-моль $TlNO_3$/л; *III* — 6 м-моль $TlNO_3$/л); *IV* — полярограмма нитрата таллия (6 м-моль/л) на Hg катоде

проведено полярографирование кадмиевых и цинковых амальгам в ра[с]творах, содержащих добавки солей более электроположительных мета[л]лов, нежели металл амальгамы.

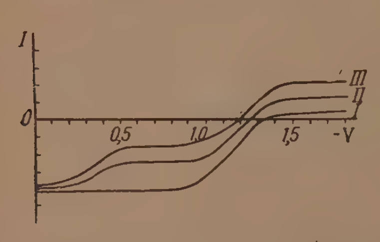


Рис. 5. Полярограммы, полученные с амальгамой цинка на тартратном фоне: *I*— анодное окисление цинковой амальгамы; *II* и *III* — полярограммы анодного окисления той же амальгамы на том же фоне после добавки к нему соли таллия (*II* — 6,75 м-моль Tl/л, *III* — 13,5 м-моль Tl/л)

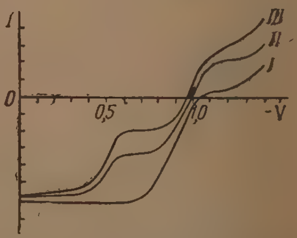


Рис. 6. Полярограммы, полученные с амальгамой цинка (19,2 м-моль Zn/л Hg) на фоне 1*N* HCl: *I*—полярограмма анодного окисления цинковой амальгамы; *II* и *III* — полярограммы анодного окисления той же амальгамы на том же фоне после до бавки к последнему солей кадмия (*II* — 12,5 м-моль $Cd^{\cdot\cdot}$/л; *III* — 18,7 м-моль $Cd^{\cdot\cdot}$/л)

На рис. 4 приведены кривые, полученные при снятии анодных во[лн] окисления кадмия (5 м-моль Cd/л Hg) на фоне 0,1 *N* KNO_3 (кривая *I*)

а том же фоне, содержащем добавки нитрата таллия (кривая *II* — 3,0 -моль $TlNO_3$/л, кривая *III*—6,0 м-моль $TlNO_3$/л).

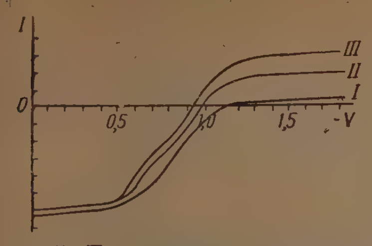


Рис. 7. Полярограммы, полученные с амальгамой цинка (19,2 м-моль Zn/л Hg) на фоне 1*N* NH_4OH+ + 1*N* NH_4Cl: *I* — полярограмма анодного окисления цинковой амальгамы; *II* и *III* — полярограммы анодного окисления той же амальгамы на том же фоне после добавки к последнему солей кадмия (*II* — 12,5-м-моль Cd˙˙/л; *III* — 18,7 м-моль Cd˙˙/л)

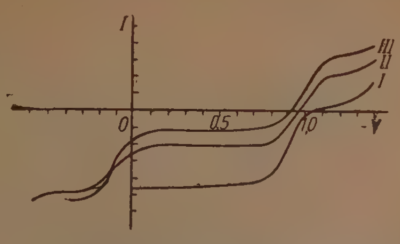
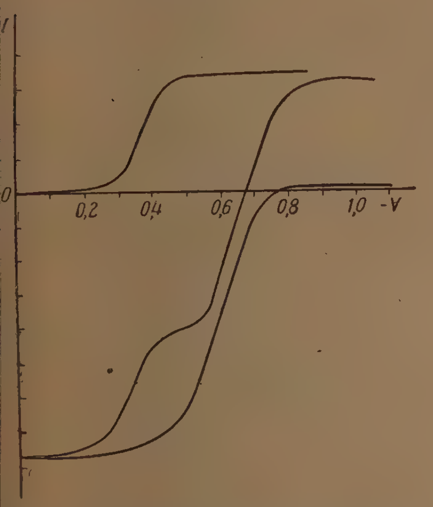


Рис. 8. Полярограммы, полученные с амальгамой цинка (19,2 м-моль Zn/л Hg) на фоне 1*N* HCl: *I* — полярограмма анодного окисления амальгамы цинка; *II* и *II* — полярограммы анодного окисления той же амальгамы на том же фоне после добавки к последнему солей меди (*II* — 19,7 м-моль Cu˙˙/л; *III* — 28,5 м-моль Cu˙˙/л)



ис. 9. Полярограммы, полученные с мальгамой кадмия (5 м-моль Cd/л Hg) на оне 0,5 *N* NaCl : *I* — полярограмма анодного окисления амальгамы кадмия; *II* — олярограмма 3 м-моль Pb˙˙/л, полученая с ртутным капельным электродом; *II* — полярограмма анодного окисления ой же амальгамы на том же фоне после обавки к последнему соли свинца (3 м-моль Pb˙˙/л)

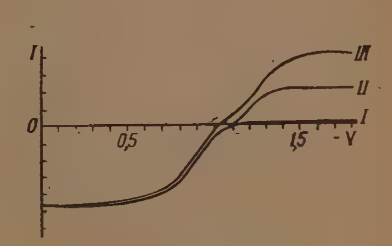


Рис. 10. Полярограммы анодного окисления цинковой амальгамы (19,2 м-моль Zn/л Hg) на фоне 1*N* NH_4OH + 1*N* NH_4Cl: *I*—полярограмма анодного окисления амальгамы цинка; *II* и *III* — полярограммы анодного окисления той же амальгамы на том же фоне после добавления к последнему солей никеля (*II* — 12,7 м-моль Ni˙˙/л; *III*—25,5 м-моль Ni˙˙/л)

Потенциалы полуволн Tl и Cd различаются всего лишь на 0,1 V, и од кривых, как видим, хорошо соответствует ходу кривой *III* на рис. 2.

На рис. 5—8 представлены экспериментально полученные полярограические кривые для цинковой амальгамы на различных фонах, содеращих различные количества солей таллия, кадмия и меди. На рис. 9 редставлена полярограмма, полученная для кадмиевой амальгамы на оне хлорида натрия в присутствии различных количеств солей свинца.

Все эти экспериментально полученные кривые представляют различные варианты того случая, когда потенциалы полуволн настолько разнятся между собою, что при достижении предельных токов анодного окисления металла амальгамы возможен еще катодный предельный ток. Они в достаточной степени соответствуют ходу результирующей кривой *III* на рис. 3.

На рис. 10 представлена полярограмма для анодного окисления амальгамы цинка на фоне, содержащем соли никеля. В этом случае присутствие никеля не вызывает никаких изменений в ходе кривой анодного окисления цинка, поскольку потенциал восстановления никеля на ртутном катоде более отрицателен, нежели потенциал окисления цинка.

Из изложенного следует, что в тех случаях, когда при потенциалах предельного тока наряду с основым процессом окисления металла амальгамы или восстановления ионов из раствора возможен какой-либо процесс, дающий противоположно направленный ток, предельный ток, регистрируемый гальванометром, не будет равен предельному диффузионному току. Отсюда следует, что в этих случаях и коэффициент диффузии, вычисленный по уравнению Ильковича, не будет истинным коэффициентом диффузии атомов металла в амальгаме или ионов в растворе.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что потенциал полуволны анодного окисления цинковой амальгамы с увеличением концентрации цинка в амальгаме смещается в сторону положительных значений.

2. Высказано предположение, что это смещение потенциала полуволны обусловлено одновременно протекающим процессом взаимодействия цинка, находящегося в амальгаме, с раствором, в частности с ионами водорода.

3. Экспериментально показано, что процесс анодного растворения амальгамы цинка проходит с выходом по току, значительно превышающим 100%, что свидетельствует о протекании параллельно с анодным процессом растворения цинка процесса взаимодействия цинка с раствором.

4. Показано влияние параллельно протекающих процессов взаимодействия амальгамы с раствором на ход полярографических кривых.

5. Дано объяснение наблюдавшейся некоторыми авторами зависимости вычисленного по уравнению Ильковича коэффициента диффузии атомов металла в амальгаме от состава электролита.

Казахский университет
им. С. М. Кирова
Академии наук Каз. ССР
Алма-Ата

Поступила
29.VII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг и А. И. Зелянская, Труды Комиссии по аналитической химии, т. 4 (7), 5, 1952.
2. А. Г. Стромберг, ДАН, 85, 831, 1952.
3. А. Г. Стромберг и М. С. Гутерман, Журн. физ. химии, 27, 993, 1953.
4. А. Г. Стромберг, Журн. физ. химии, 27, 1287, 1953.
5. N. Furman a. W. Cooper, Journ. Amer. Chem. Soc., 72, 5667, 1950.
6. A. Tockstein, Coll. of Czechosl. Chem. Comm., 16, 101, 1950.
7. М. Т. Козловский и С. П. Бухман, Изв. АН КазССР, сер. хим., 5, 127, 1952.

МЕТАНИОБАТ И МЕТАТАНТАЛАТ ЛИТИЯ

А. В. Лапицкий и Ю. П. Симанов

При рентгенографическом исследовании безводного метаниобата лития 1] было установлено, что элементарная ячейка этой соли является ромбодрической с параметрами $a = 5{,}47 \pm 0{,}02$ Å и $\alpha = 55^{\circ}43'$. Метод получеия метаниобата лития в упоминаемой работе не приводится. Рентгенорафическое исследование безводного метатанталата лития до сих пор не роводилось.

Мы поставили своей целью определить параметры решеток безводного етаниобата лития и безводного метатанталата лития.

Таблица 1

Метаниобат лития. Камера РКУ-86

FeK_{α}

Интенсивность	θ_0	hkl	$\frac{1}{d^2}$ изм	$\frac{1}{d^2}$ вычисл
я.	14,97	012	0,07135	0,0715
я.	20,76	014	0,1344	0,1347
я.—ср.	22,06	110	0,1508	0,1514
сл.	24,87	006	0,1891	0,1895
сл.—ср.	25,48	113	0,1981	0,1988
ср.—я.	27,14	202	0,2225	0,2230
я.—ср.	31,15	204	0,2861	0,2861
я.	34,38	116	0,3410	0,3409
я.—ср.	36,19	122	0,3728	0,3743
сл.	36,99	108	0,3871	0,3874
ср.—я.	39,77	214	0,4376	0,4375
сл.—ср.	40,61	300	0,4530	0,4542
сл.—ср.	45,26	208	0,5395	0,5389
сл.—ср.	47,33	119	0,5768	0,5779
сл.—ср.	48,83	220	0,6059	0,6056
ср.—сл.	50,87	306	0,6436	0,6437
ср.	52,74	312	0,6774	0,6772
ср.	53,45	218	0,6901	0,6902
сл.—ср.	55,55	2,0·10	0,7272	0,7284
ср.—сл.	56,29	314	0,7400	0,7403
я.—ср.	59,58	226	0,7951	0,7951
сл. ш.	61,63	402	0,8279	0,8285
сл.—ср.	65,15	309	0,8806	0,8806
сл.—ср.	65,94	404	0,8917	0,8917
сл.—ср.	67,38	1,1·12	0,9112	0,9096
ср.—сл.	72,59α_1	322	0,9799	0,9799
ср.	74,50	318	0,9930	0,9930
ср.—я.	81,03	324	1,043	1,043

$4/3 - 1/d^2 = 0{,}0504_7$; $1/c^2 = 0{,}0052_6$; $a_н = 5{,}139_9$ kX; $c_н = 13{,}78_8$ kX; $a_R = 5{,}470_9 \pm 0{,}003$ kX; $\alpha = 56^{\circ}02'20''$.

Исходные вещества: а) Пятиокись ниобия и пятиокись тантала пол чены из смеси, содержавшей, кроме указанных элементов, примеси окислов желе олова, кремния и титана. После очистки от примесей разделение окислов произведе по методу Мариньяка, уточненному Г. С. Савченко и И. В. Тананаевым [2]. Анал пятиокисей показал, что в обоих случаях общее количество примесей было менее о ного процента.

б) Хлорид лития имел спецификацию химически чистый, и нами дополнитель не очищался.

в) Карбонат лития (чистый для анализа) был дважды перекристаллизован воды.

г) Фторид натрия, применявшийся нами в качестве флюса, также имел специф кацию химически чистый.

Метаниобат лития получен сплавлением эквимолекулярных количеств пятиоки ниобия, карбоната лития и фторида натрия в тигельной печи при 800°. Сплавление лось в течение 4 час. [3]. Фторид натрия после охлаждения сплава был полност отмыт дестиллированной водой.

Анализ соли проведен по методу, описанному ранее [4]. В результате анализа мет ниобата лития получено: Nb_2O_5 — 89,9%, Li_2O — 10,24% (расчет дает 89,9 и 10,10 соответственно). Метатанталат лития был получен двумя способами: сплавлением п тиокиси тантала с карбонатом лития [5] и сплавлением пятиокиси тантала с хлорид лития, взятых в молярных отношениях 1 : 2, согласно уравнению реакции:

$$2LiCl + Ta_2O_5 + {}^1/_2O_2 = 2LiTaO_3 + Cl_2.$$

Проведенный анализ соли на содержание пятиокиси тантала и окиси лития п казал: Ta_2O_5 — 93,98%; Li_2O — 6,08% (расчет дает 93,66 и 6,44% соответственн

Таблица 2

Метатанталат лития. Камера МРЗ, диаметр ≈ 57 мм

Интенсивность	θ_s	hkl	$\frac{1}{d^2}$ изм.	$\frac{1}{d^2}$ вычисл.
я.—ср.	14,98	012	0,0715	0,0715
я.	20,78	014	0,1346	0,1353
я.—ср.	22,11	110	0,1515	0,1509
я.—ср.	27,14	202	0,2225	0,2224
я.—ср.	31,11	204	0,2855	0,2860
о.—я.	34,46	116	0,3425	0,3420
я.	36,20	122	0,3731	0,3733
ср.—я.	37,21	108	0,3910	0,3895
я.—ср.	39,78	214	0,4379	0,4369
ср.—я.	40,60	300	0,4529	0,4527
ср.	45,27	208	0,5396	0,5411
ср.—я.	47,46	119	0,5805	0,5802
ср.—я.	48,72	220	0,6039	0,6036
ср.	50,92	306	0,6445	0,6438
ср.—я.	52,67	312	0,6761	0,6751
ср.—я.	53,57	218	0,6921	0,6913
ср.—я.	55,83	2,0·10	0,7321	0,7312
ср.—я.	56,23	314	0,7393	0,7387
я.—ср.	59,68	226	0,7969	0,7947
ср.—сл.	61,58	402	0,8272	0,8260
ср.—я.	65,19	309	0,8827	0,8820
я.—ср.	67,63	1,1·12	0,9154	0,9141
ср.—я.	72,98	322	0,9781	0,9769
я.—ср.	74,50	318	0,9931	0,9931

$^4/_3 - 1/a^2 = 0,0503$; $1/c^2 = 0,0053$; $a_н = 5,149$ kX; $c_н = 13,73$ kX; $a_R = 5,459 \pm 0,005$ kX; $\alpha = 56°18'$.

Рентгенографическое исследование производилось методом порошк грамм; применялись трубки с железным анодом. Пленки закладывали

симметрически, и эффективный диаметр кассеты определялся из промера нимка. Поправка на поглощение бралась по формуле Гаддинга

$$l_0 = l - \frac{\rho}{2}(1 + \cos 2\theta).$$

езультаты промеров и расчетов приведены в табл. 1 и 2.

Различие в значениях параметров решетки метаниобата лития, найенных нами и Захариасеном [1], выходит за пределы ошибок опыта, что, овидимому, можно объяснить различием в способах получения образов. Точность наших измерений несколько выше, нежели у Захариасена.

ВЫВОДЫ

Определены параметры гексагональных (ромбоэдрических) решеток етаниобата лития и метатанталата лития индицированием порошкорамм.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 2. X. 1954

ЛИТЕРАТУРА

W. H. Sachariasen, Geoch. Vert. d. Elem., 7, 97, 1926; 8, 150, 1928.
Г. С. Савченко, И. В. Тананаев, Журн. прикл. химии, 19, 1093, 1946.
М. А. Пчелкина, А. В. Лапицкий, Журн. общ. химии, 24, 1101, 1954.
А. В. Лапицкий, Журн. общ. химии, 22, 38, 1952.
М. А. Пчелкина, А. В. Лапицкий, Журн. общ. химии, 24, 1105, 1954.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ И КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПЛОТНОСТИ И ВЯЗКОСТИ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

А. А. Мамедов и Г. М. Панченков

Исследование плотности и вязкости жидких смесей в широком инте[р]вале температур и при различных концентрациях имеет большое теорет[и]ческое и практическое значение. В большинстве случаев имеющиеся лит[е]ратурные данные по плотностям и вязкостям жидких смесей характер[и]зуют изменение их с концентрацией при какой-нибудь одной температур[е], что затрудняет теоретическую обработку этих данных. Отсутствие в цел[ом] ряде случаев данных по плотности, наряду с данными по вязкости одни[х] и тех же объектов, также затрудняет обработку экспериментальных да[н]ных для различных теоретических целей, особенно для проверки теор[е]тических формул вязкости. Нам представлялось целесообразным пров[е]сти ряд систематических измерений плотности и вязкости двойных жи[д]ких систем гомологов бензола при различных температурах и концентр[а]циях. Такое исследование позволяет, с одной стороны, накопить опытны[й] материал, полезный для практических и теоретических целей, с другой,— на основе кривых вязкость — состав и плотность — состав установит[ь] характер взаимодействия молекул в растворах.

Кроме того, изучение вязкости и плотности жидки[х] смесей имеет и самостоятельное значение, так как яв[]ляется одним из методов физико-химического анализа.

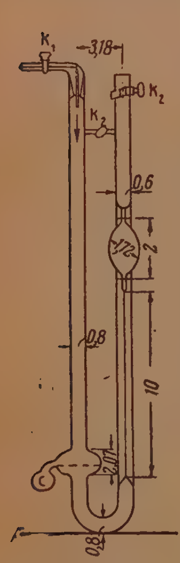


Рис. 1. Вискозиметр

Для измерения вязкости нами использован капиллярный ви[с]козиметр Оствальда. В отличие от оригинального прибора Ос[т]вальда, нижний резервуар этого вискозиметра (рис. 1) снабже[н] приемником c для сохранения постоянства объема протекающе[й] через капилляр жидкости при различных температурах. Тако[е] устройство, нивелирующее ошибку в измерениях температурно[й] зависимости вязкости, происходящую вследствие расширения жид[]костей, особенно важно тогда, когда измерения производятся [в] значительном температурном интервале.

Вследствие сильной гигроскопичности исследуемых продукто[в] вискозиметр был герметически закрыт во время опыта при помощ[и] кранов k_1 и k_2. Оба колена вискозиметра соединены друг с друго[м] при помощи крана k_3. Постоянство температуры достигалось пр[и] помощи ультратермостата с точностью $\pm 0,1°$ С. Вычислени[е] вязкости исследуемых двойных систем производилось по формул[е]

$$\eta = \rho\left(A\tau - \frac{B}{\tau}\right)$$

(с учетом поправки на кинетическую энергию).

Плотность ρ определялась пикнометрическим методом с точно[]стью до $\pm 0,0002$ г/см³. Константы вискозиметра A и B определен[ы] при помощи дважды дестиллированной воды и криоскопическог[о] бензола.

Время истечения жидкости через капилляр (τ) измерялос[ь] секундомером с точностью до $\pm 0,2$ сек.

Каждая смесь измерялась в определенном температурном интервале в зависимост[и] от рода жидкости.

Компоненты исследуемых смесей (бензол, толуол, этилбензол, кумол, ортоксило[л] и параксилол) были очищены путем повторных перегонок. Контроль чистоты осущес[т]влялся путем измерений следующих констант: показателя преломления (n_D^{20}), пло[т]ности ρ, вязкости η и температуры кипения (табл. 1).

Таблица 1

Некоторые физические константы бензола и его гомологов

Наименование углеводородов	Плотность ρ в г/см³ при 20° C		Вязкость в пуазах $10^5\ \eta$ при 20° C		Температура кипения $t_{кип}$, °C		Показатель преломления n_D^{20}	
	Опытные	Литературные [1]	Опытные	Литературные [1]	Опытные	Литературные [1]	Опытные	Литературные [1]
ензол	0,8796	0,8796	649	649	80,0	80,1	1,5013	1,5014
олуол	0,8655	0,8656	586	586	110,4	110,5	1,4962	1,4962
тилбензол	0,8681	0,8673	673	667	136,1	136,5	1,4960	1,4959
умол	0,8624	0,864	787	—	152,2	153,4	1,4923	1,4930
ртоксилол	0,8756	0,8765	806	807	144,3	144,0	1,5056	1,5058
араксилол	0,8621	0,8627	650	643	138,2	137,7	1,4956	1,4973

В табл. 1 собраны значения плотности и вязкости бензола, толуола, тилбензола, кумола орто- и параксилола. Кроме кумола плотности и вязости этих углеводородов в чистом виде измерены многими исслеователями [1]. Наши данные по плотности и вязкости этих ароматиеских углеводородов в основном хорошо согласуются с данными раоты [2].

В табл. 2—11 приведены найденные нами значения плотности и вязости как чистых жидкостей, так и двойных жидких систем. Во всех табицах $N\%$ означает молярный процент первого компонента смеси, ρ_t^4 — лотность жидкости, отнесенную к плотности воды при 4° C, $\eta_{оп}$ — опытые значения вязкости в пуазах, $\eta_{выч}$ — вычисленное значение вязкости о формуле Г. М. Панченкова.

Из числа двойных систем, приведенных выше, измерена другими иследователями лишь система бензол — толуол. Например, в работе [3] ыло установлено, что изотермы бинарных смесей бензола с толуолом при сех температурах прямые. Однако наши данные по плотности и вязкоти показывают, что при низких температурах изотермы этой системы езначительно выпуклы к оси состава. Только при сравнительно высоких емпературах (60—70° C) они выпрямляются. Как мы увидим ниже, это арактерно для изотерм и других двойных систем ароматических углевоородов.

В результате исследования плотности и вязкости указанных в табл. 2 есяти бинарных смесей при различных температурах и концентрациях нами установлено:

1. Температурная зависимость плотности всех измеренных нами как истых жидкостей, так и двойных систем, в температурном интервале, ри котором они измерены,— линейная.

2. Кривые температурной зависимости вязкости этих смесей выпуклы оси температуры. Эти кривые при низких температурах имеют более крутое падение, чем при высоких температурах.

3. Изотермы плотности всех изученных нами двойных систем, за исклюением системы толуол — этилбензол и толуол — кумол, выпуклы по тношению к оси состава при сравнительно низких температурах, но с увеличением температуры изотермы плотности этих смесей переходят прямую линию. Изотермы плотности смесей толуола с этилбензолом кумолом при всех измеренных нами температурах представляют собою рямые линии.

Таблица 2

Плотность и вязкость некоторых ароматических углеводородов

Гомологи	Бензол				Толуол				Этилбензол				Ортоксилол				Параксилол				Кумол			
Константы в формуле Г. М. Панченкова	$\varepsilon_0 = 2432,4$ кал/моль $A = 7,006 \cdot 10^{-6}$				$\varepsilon_0 = 2026,41$ кал/моль $A = 13,229 \cdot 10^{-6}$				$\varepsilon_0 = 2102,35$ кал/моль $A = 13,289 \cdot 10^{-6}$				$\varepsilon_0 = 2234,5$ кал/моль $A = 12,373 \cdot 10^{-6}$				$\varepsilon_0 = 2117,6$ кал/моль $A = 12,528 \cdot 10^{-6}$				$\varepsilon_0 = 2234,0$ кал/моль $A = 12,325 \cdot 10^{-6}$			
t, °C	$\rho_{4°}^{t}$	$10^5\eta_{оп}$	$10^5\eta_{выч}$	$\Delta\eta\%$	$\rho_{4°}^{t}$	$10^5\eta_{оп}$	$10^5\eta_{выч}$	$\Delta\eta\%$	$\rho_{4°}^{t}$	$10^5\eta_{оп}$	$10^5\eta_{выч}$	$\Delta\eta\%$	$\rho_{4°}^{t}$	$10^5\eta_{оп}$	$10^5\eta_{выч}$	$\Delta\eta\%$	$\rho_{4°}^{t}$	$10^5\eta_{оп}$	$10^5\eta_{выч}$	$\Delta\eta\%$	$\rho_{4°}^{t}$	$10^5\eta_{оп}$	$10^5\eta_{выч}$	$\Delta\eta\%$
—20	—	—	—	—	0,9016	992	1011	—1,91	0,9042	1174	1188	+1,19	0,9101	1451	1457	+0,41	—	—	—	—	0,8981	1404	1424	+1,42
—10	—	—	—	—	0,8935	866	871	+0,57	0,8942	1024	1016	—0,78	0,9025	1236	1237	+0,06	—	—	—	—	0,8881	1210	1206	—0,33
0	—	—	—	—	0,8826	772	755	+2,25	0,8830	876	883	+0,80	0,8933	1104	1061	—4,05	—	—	—	—	0,8791	1031	1034	—0,28
10	0,8872	757	748	—1,20	0,8735	669	662	+1,05	0,8752	759	766	—1,69	0,8854	932	919	—1,41	—	—	—	—	0,8716	900	897	+0,33
20	0,8796	649	647	+0,30	0,8655	586	587	—0,17	0,8681	673	677	—0,59	0,8756	806	806	0	0,8621	650	650	0	0,8624	787	784	+0,38
30	0,8683	561	563	—0,35	0,8556	519	522	—0,57	0,8596	598	595	+0,50	0,8679	709	709	0	0,8537	573	576	—0,52	0,8535	690	691	—0,14
40	0,8562	490	492	—0,40	0,8473	470	469	+0,21	0,8504	532	536	—0,75	0,8601	625	631	+0,95	0,84 9	516	515	+0,19	0,8457	612	614	—0,32
50	0,8468	435	435	0	0,8373	418	422	—0,94	0,8420	483	478	+1,03	0,8509	558	564	+1,06	0,8363	465	462	+0,64	0,8363	546	548	—0,36
60	0,8356	390	387	+0,77	0,8277	382	382	0	0,8322	437	435	+0,45	0,8420	502	507	+0,98	0,8276	417	418	—0,23	0,8277	493	493	0
70	0,8244	346	346	0	0,8183	347	347	0	0,8232	387	384	+0,78	0,8335	457	457	0	0,8195	379	379	0	0,8185	447	445	+0,44
80	—	—	—	—	0,8084	319	317	+0,63	0,8140	364	364	0	0,8249	418	416	—0,48	0,8104	355	346	+2,60	0,8092	407	403	+0,74

Система бензол — толуол

$N\%$	16,88				43,83				51,49				65,83				78,19			
Константы в формуле Г. В. Панченкова	$\varepsilon_c = 2037{,}75$ кал/моль $A_c = 12{,}702 \cdot 10^{-6}$				$\varepsilon_c = 2094{,}6$ кал/моль $A_c = 11{,}757 \cdot 10^{-6}$				$\varepsilon_c = 2118{,}07$ кал/моль $A_c = 11{,}341 \cdot 10^{-6}$				$\varepsilon_c = 2175{,}06$ кал/моль $A_c = 10{,}357 \cdot 10^{-6}$				$\varepsilon_c = 2234{,}0$ кал/моль $A_c = 9{,}516 \cdot 10^{-6}$			
$t°C$	$\rho_t^{4°}$	$10^5\eta_{оп}$	$10\,\eta_{выч}$	$\Delta\eta\%$	$\rho_t^{4°}$	$10^5\eta_{оп}$	$10^5\eta_{выч}$	$\Delta\eta\%$	$\rho_t^{4°}$	$10^5\eta_{оп}$	$10^5\eta_{выч}$	$\Delta\eta\%$	$\rho_t^{4°}$	$10^5\eta_{оп}$	$10^5\eta_{выч}$	$\Delta\eta\%$	$\rho_t^{4°}$	$10^5\eta_{оп}$	$10^5\eta_{выч}$	$\Delta\eta\%$
20	0,8661	575	575	0	0,8675	592	590	+0,33	0,8693	599	595	+1,16	0,8708	606	601	+0,84	0,8729	617	614	—0,48
30	0,8575	509	512	—0,58	0,8581	523	523	0	0,8599	526	527	—0,19	0,8616	529	532	—0,56	0,8630	540	540	0
40	0,8482	456	559	—0,53	0,8491	463	467	—0,85	0,8507	470	470	0	0,8520	471	473	—0,42	0,8536	479	479	0
50	0,8376	411	411	0	0,8379	416	419	—0,71	0,8389	420	420	0	0,8405	423	422	+0,23	0,8426	424	427	+0,70
60	0,8282	374	373	+0,27	0,8300	380	380	0	0,8303	380	380	0	0,8313	380	378	+0,52	0,8331	383	383	0
70	0,8194	342	340	+0,58	0,8200	344	344	0	0,8206	342	344	—0,58	0,8210	346	347	—0,28	0,8222	347	345	—0,57

Таблица 4

Система бензол — этилбензол

N %	23,23				47,07				54,27				71,24				80,08			
Константы в формуле Г. М. Панченкова	ε_0 = 2080,5 кал/моль A_0 = 14,646·10⁻⁶				ε_0 = 2087,88 кал/моль A_0 = 12,956·10⁻⁶				ε_c = 2116,82 кал/моль A_c = 11,301·10⁻⁶				ε_0 = 2150,86 кал/моль A_0 = 11,30·10⁻⁶				ε_c = 2225,5 кал/моль A_0 = 9,933·10⁻⁶			
t°C	d_4^t	$10^5\eta_{оп}$	$10^5\eta_{выч}$	$\Delta\eta$%	d_4^t	$10^5\eta_{оп}$	$10^5\eta_{выч}$	$\Delta\eta$%	d_4^t	$10^5\eta_{оп}$	$10^5\eta_{выч}$	$\Delta\eta$%	d_4^t	$10^5\eta_{оп}$	$10^5\eta_{выч}$	$\Delta\eta$%	d_4^t	$10^5\eta_{оп}$	$10^5\eta_{выч}$	$\Delta\eta$%
20	0,8701	657	656	+0,15	0,8710	646	646	0	0,8724	644	644	0	0,8735	635	630	+0,79	0,8762	640	636	+0,62
30	0,8611	583	585	−0,34	0,8623	570	574	−0,70	0,8621	568	570	−0,35	0,8647	560	560	0	0,8662	561	560	+0,17
40	0,8525	521	524	−0,57	0,8533	508	513	−0,98	0,8544	506	505	+0,19	0,8555	498	498	0	0,8560	493	496	−0,60
50	0,8420	469	472	−0,63	0,8426	456	455	+0,21	0,8421	453	455	+0,44	0,8424	443	444	0,22	0,8447	440	442	−0,45
60	0,8322	427	427	0	0,8323	415	415	0	0,8336	412	412	0	0,8320	400	398	+0,50	0,8353	396	397	−0,25
70	0,8228	389	389	0	0,8230	377	377	0	0,8221	372	372	0	0,8240	365	361	+1,10	0,8247	360	358	+0,55

Система бензол — ортоксилол

N %	21,14				41,29				59,38				71,95				85,14			
Константы в формуле Г. М. Панченкова	$\varepsilon_c = 2221{,}5$ кал/моль $A_c = 11{,}710 \cdot 10^{-6}$				$\varepsilon_c = 2208{,}1$ кал/моль $A_c = 11{,}464 \cdot 10^{-6}$				$\varepsilon_c = 2272{,}75$ кал/моль $A_c = 9{,}825 \cdot 10^{-6}$				$\varepsilon_c = 2310{,}53$ кал/моль $A_c = 8{,}989 \cdot 10^{-6}$				$\varepsilon_c = 2361{,}43$ кал/моль $A_c = 8{,}065 \cdot 10^{-6}$			
t °C	$\rho_t^{4°}$	$10^5\eta_{оп}$	$10^5\eta_{выч}$	$\Delta\eta\%$	$\rho_t^{4°}$	$10^5\eta_{оп}$	$10^5\eta_{выч}$	$\Delta\eta\%$	$\rho_t^{4°}$	$10^5\eta_{оп}$	$10^5\eta_{выч}$	$\Delta\eta\%$	$\rho_t^{4°}$	$10^5\eta_{оп}$	$10^5\eta_{выч}$	$\Delta\eta\%$	$\rho_t^{4°}$	$10^5\eta_{оп}$	$10^5\eta_{выч}$	$\Delta\eta\%$
0	0,8931	984	980	+0,40	0,8945	933	936	—0,32	0,8951	907	907	0	0,8953	892	892	0	0,8970	879	883	—0,49
10	0,8848	848	851	—0,35	0,8840	810	810	0	0,8861	790	786	+0,51	0,8850	762	767	—0,65	0,8859	757	755	+0,23
20	0,8746	749	743	+0,80	0,8736	710	708	+0,24	0,8750	685	689	—0,58	0,8745	669	666	+0,45	0,8768	658	662	—0,66
30	0,8666	657	656	+0,11	0,8660	625	626	—0,16	0,8669	601	601	0	0,8654	585	585	0	0,8671	575	574	+0,19
40	0,8583	583	583	0	0,8579	554	557	—0,54	0,8564	531	531	0	0,8571	517	517	0	0,8556	506	506	0
50	0,8484	519	520	—0,19	0,8469	493	497	—0,81	0,8467	474	473	+0,21	0,8463	461	459	+0,43	0,8460	450	447	+0,68
60	0,8398	469	468	+0,21	0,8376	447	447	0	0,8370	428	424	+0,94	0,8365	415	411	+0,97	0,8364	406	406	0
70	0,8310	427	423	+0,93	0,8283	405	404	+0,24	0,8270	389	382	+1,83	0,8267	377	37[illegible]	+0,8	0,8263	368	365	+0,88
80	0,8217	396	384	+2,08	0,8189	379	365	+3,83	0,8171	363	347	+4,61	0,8173	350	334	+4,79	0,8163	340	323	+1,89

Таблица 6

Система бензол — параксилол

N %	22,02				42,00				73,93				82,07			
Константы в формуле Г. М. Панченкова	ε_C = 2101,8 кал/моль $A_C = 12{,}467 \cdot 10^{-6}$				ε_C = 2082,2 кал/моль $A_C = 12{,}697 \cdot 10^{-6}$				ε_C = 2171,4 кал/моль $A_C = 10{,}865 \cdot 10^{-6}$				ε_C = 2240,4 кал/моль $A_C = 9{,}389 \cdot 10^{-6}$			
t °C	$\rho_t^{4°}$	$10^5\eta_{оп}$	$10^5\eta_{выч}$	$\Delta\eta$ %	$\rho_t^{4°}$	$10^5\eta_{оп}$	$10^5\eta_{выч}$	$\Delta\eta$ %	$\rho_t^{4°}$	$10^5\eta_{оп}$	$10^5\eta_{выч}$	$\Delta\eta$ %	$\rho_t^{4°}$	$10^5\eta_{оп}$	$10^5\eta_{выч}$	$\Delta\eta$ %
10	0,8737	719	716	+0,41	0,8760	720	707	+1,83	0,8780	715	713	+0,28	0,8823	722	716	+0,84
20	0,8645	631	630	+0,15	0,8673	623	623	0	0,8707	627	627	0	0,8751	628	628	0
30	0,8552	557	559	—0,35	0,8577	550	553	—0,54	0,8607	550	554	—0,72	0,8650	553	551	+0,36
40	0,8459	497	499	—0,40	0,8485	493	494	—0,20	0,8512	490	491	—0,20	0,8533	485	488	—0,61
50	0,8380	450	449	+0,22	0,8398	447	445	+0,44	0,8417	442	441	+0,22	0,8435	435	434	+0,23
60	0,8284	400	406	—1,47	0,8297	398	403	+1,24	0,8316	392	397	—1,25	0,8332	387	389	—0,51
70	0,8201	369	369	0	0,8211	365	365	0	0,8227	359	359	0	0,8233	351	351	0
80	0,8118	351	337	+4,15	0,8129	345	334	+2,69	0,8130	336	326	+3,06	0,8140	330	318	+3,77

N %	37,28				58,89				81,76				90,57			
Константы в формуле Г. М. Панченкова	$\varepsilon_0 = 2200,4$ кал/моль $A = 11,668 \cdot 10^{-6}$				$\varepsilon_0 = 2219,89$ кал/моль $A = 11,059 \cdot 10^{-6}$				$\varepsilon_0 = 2320,12$ кал/моль $A = 8,761 \cdot 10^{-6}$				$\varepsilon_0 = 2365,6$ кал/моль $A = 8,761 \cdot 10^{-6}$			
t °C	$\rho_t^{4°}$	$10^5\eta_{оп}$	$10^5\eta_{выч}$	$\Delta\eta$ %	$\rho_t^{4°}$	$10^5\eta_{оп}$	$10^5\eta_{выч}$	$\Delta\eta$ %	$\rho_t^{4°}$	$10^5\eta_{оп}$	$10^5\eta_{выч}$	$\Delta\eta$ %	$\rho_t^{4°}$	$10^5\eta_{оп}$	$10^5\eta_{выч}$	$\Delta\eta$ %
10	0,8755	833	824	+1,09	0,8793	802	798	+0,50	0,8840	766	760	+0,78	0,8856	756	754	+0,26
20	0,8660	721	721	0	0,8696	693	694	−0,14	0,8735	660	663	−0,30	0,8770	653	653	0
30	0,8568	630	635	−0,78	0,8596	607	606	+0,16	0,8630	575	575	0	0,8656	563	565	−0,35
40	0,8490	560	565	−0,88	0,8510	537	543	−1,10	0,8545	512	517	−0,96	0,8560	496	504	−1,58
50	0,8390	499	504	−0,99	0,8406	479	483	−0,83	0,8434	454	452	+0,44	0,8449	441	443	−0,45
60	0,8303	451	454	−0,66	0,8300	432	432	0	0,8335	408	408	0	0,8345	397	396	+0,25
70	0,8200	410	410	0	0,8210	392	392	0	0,8231	371	372	−0,27	0,8236	359	359	0

Таблица 8

Система толуол — этилбензол

N %	18,09				36,65				51,87				66,06				84,74			
Константы в формуле Г. М. Панченкова	ε_C = 2052 98 кал/моль A_C = 13,481·10⁶				ε_C = 200,07 кал/моль A_C = 15,259·10⁻⁶				ε_C = 1993,54 кал/моль A_C = 14,606·10⁻⁶				ε_C = 1984,66 кал/моль A_C = 15,951·10⁻⁶				ε_C = 1981,6 кал/моль A_C = 14,647·10⁻⁶			
t °C	$\rho_t^{4°}$	$10^6\eta_{оп}$	$10^6\eta_{выч}$	$\Delta\eta$ %	$\rho_t^{4°}$	$10^6\eta_{оп}$	$10^6\eta_{выч}$	$\Delta\eta$ %	$\rho_t^{4°}$	$10^6\eta_{оп}$	$10^6\eta_{выч}$	$\Delta\eta$ %	$\rho_t^{4°}$	$10^6\eta_{оп}$	$10^6\eta_{выч}$	$\Delta\eta$ %	$\rho_t^{4°}$	$10^6\eta_{оп}$	$10^6\eta_{выч}$	$\Delta\eta$ %
—20	0,9051	1150	1138	+0,95	0,9032	1117	1087	+2,68	0,9018	1096	1068	+2,55	0,9039	1075	1036	+3,62	0,8994	1048	1018	+2,94
—10	0,8959	979	976	+0,30	0,8941	948	938	+1,05	0,8927	929	921	+0,86	0,8943	911	896	+1,64	0,8903	887	879	+1,14
0	0,8867	840	846	—0,71	0,8843	820	816	+0,48	0,8836	803	801	+0,24	0,8848	786	783	+0,43	0,8813	764	767	—0,39
10	0,8775	734	739	—0,68	0,8766	716	719	—0,42	0,8746	701	704	—0,57	0,8753	687	690	+0,43	0,8722	671	674	—0,44
20	0,8677	652	652	0	0,8672	636	636	0	0,8653	623	623	0	0,8649	611	611	0	0,8637	597	598	—0,16
30	0,8589	581	579	+0,34	0,8573	565	570	—0,88	0,8567	554	556	—0,36	0,8565	546	547	—0,17	0,8542	533	533	0
40	0,8508	520	518	+0,38	0,8493	505	510	—0,99	0,8471	496	498	—0,40	0,8475	490	490	0	0,8446	479	479	0
50	0,8409	460	466	—1,30	0,8388	459	459	0	0,8380	447	450	—0,67	0,8369	443	445	—0,45	0,8361	430	433	—0,69
60	0,8314	418	421	—0,71	0,8809	418	417	+0,23	0,8291	408	408	0	0,8282	403	403	0	0,8268	392	392	0
70	0,8225	383	383	0	0,8212	381	381	0	0,8202	372	372	0	0,8182	369	369	0	0,8179	358	358	0

Система толуол — ортоксилол

N %	30,03				36,07				52,23				66,69				82,05			
Константы в формуле Г. М. Панченкова	$\varepsilon_c = 2165,35$ кал/моль $A_c = 12,108 \cdot 10^{-6}$				$\varepsilon_c = 2144,96$ кал/моль $A_c = 12,056 \cdot 10^{-6}$				$\varepsilon_c = 2123,33$ $A_c = 12,229 \cdot 10^{-6}$				$\varepsilon_c = 2098,90$ $A_c = 12,300 \cdot 10^{-6}$				$\varepsilon_c = 2058,42$ $A_c = 12,716 \cdot 10^{-6}$			
t °C	$\rho_t^{4°}$	$10^5\eta_{оп}$	$10^5\eta_{выч}$	$\Delta\eta$ %	$\rho_t^{4°}$	$10^5\eta_{оп}$	$10^5\eta_{выч}$	$\Delta\eta$ %	$\rho_t^{4°}$	$10^5\eta_{оп}$	$10^5\eta_{выч}$	$\Delta\eta$ %	$\rho_t^{4°}$	$10^5\eta_{оп}$	$10^5\eta_{выч}$	$\Delta\eta$ %	$\rho_t^{4°}$	$10^5\eta_{оп}$	$10^5\eta_{выч}$	$\Delta\eta$ %
—20	0,9086	1301	1312	—0,83	0,9077	1271	1277	—0,46	0,9069	1210	1214	—0,32	0,9061	1154	1140	+1,22	0,9034	1077	1084	—0,74
—10	0,9000	1125	1116	+0,80	0,8988	1082	1087	—0,45	0,8979	1034	1036	—0,19	0,8969	950	982	—0,20	0,8944	926	930	—0,43
0	0,8920	975	961	+1,45	0,8899	951	950	+0,10	0,8884	903	892	+1,23	0,8874	848	848	0	0,8857	809	807	+0,24
10	0,8828	834	834	0	0,8807	813	813	0	0,8800	763	763	0	0,8781	731	731	0	0,8760	700	700	0
20	0,8727	722	730	—1,09	0,8712	708	712	—0,56	0,8706	670	682	—1,76	0,8688	640	638	+0,31	0,8678	616	621	—0,80
30	0,8637	636	635	+0,16	0,8645	626	631	—0,95	0,8618	601	602	—0,16	0,8608	567	575	—1,39	0,8580	546	544	+0,36
40	0,8561	568	574	—1,05	0,8547	557	555	+0,36	0,8535	528	528	0	0,8518	508	509	—0,19	0,8491	489	493	—0,81
50	0,8458	507	508	—0,19	0,8458	500	500	0	0,8427	472	470	+0,42	0,8425	456	455	+0,21	0,8399	441	441	0
60	0,8375	459	459	0	0,8361	452	452	0	0,8348	431	431	0	0.8331	419	414	+1,20	0,8320	404	402	+0,49
70	0,8289	419	419	0	0,8279	414	410	+0,97	0,8269	394	395	—0,25	0,8238	381	377	+1,05	0,8216	367	364	+0,82
80	0,8198	384	381	+0,73	0,8192	377	373	+1,07	0,8165	367	360	+1,94	0,8143	350	342	+2,33	0,8124	339	333	+1,80

Таблица 10

Система толуол — параксилол

N %	15,16				31,37				60,03				85,19			
Константы в формуле Г. М. Панченкова	ε_C = 2078,5 кал/моль $A_C = 12,875\cdot10^{-6}$				ε_C = 2046,9 кал/моль $A_C = 13,631\cdot10^{-6}$				ε_C = 1988,5 кал/моль $A_C = 14,521\cdot10^{-6}$				ε_C = 2008,5 кал/моль $A_C = 13,697\cdot10^{-6}$			
t °C	$\rho_t^{4°}$	$10^5\eta_{оп}$	$10^5\eta_{выч}$	$\Delta\eta$ %	$\rho_t^{4°}$	$10^5\eta_{оп}$	$10^5\eta_{выч}$	$\Delta\eta$ %	$\rho_t^{4°}$	$10^5\eta_{оп}$	$10^5\eta_{выч}$	$\Delta\eta$ %	$\rho_t^{4°}$	$10^5\eta_{оп}$	$10^5\eta_{выч}$	$\Delta\eta$ %
10	0,8705	711	721	−1,38	0,8702	696	705	−1,27	0,8715	683	676	+1,03	0,8726	668	663	+0,75
20	0,8619	636	636	0	0,8625	624	624	0	0,8631	600	600	0	0,8650	588	588	0
30	0,8539	560	565	−0,88	0,8539	547	556	−1,61	0,8545	532	536	−0,74	0,8547	526	523	+0,57
40	0,8453	509	506	+0,59	0,8456	500	498	+0,40	0,8467	491	482	+1,86	0,8470	470	470	0
50	0,8365	459	455	+0,87	0,8370	450	449	+0,22	0,8375	437	435	+0,45	0,8375	423	424	−0,23
60	0,8277	402	411	−2,18	0,8276	404	406	−0,49	0,8275	394	394	0	0,8283	388	385	+0,77
70	0,8195	374	374	0	0,8191	370	370	0	0,8188	360	360	0	0,8185	350	350	0
80	0,8099	351	341	+2,93	0,8097	343	338	+2,47	0,8094	332	329	+0,91	0,8090	322	320	+0,62

Система толуол — кумол

N %	28,46				52,53				69,98				85,60			
Константы в формуле Г. М. Панченкова	$\varepsilon_C = 2160,16$ кал/моль $A_C = 12,668 \cdot 10^{-6}$				$\varepsilon_C = 2095,8$ кал/моль $A_C = 13,579 \cdot 10^{-6}$				$\varepsilon_C = 2059,2$ кал/моль $A_C = 13,641 \cdot 10^{-6}$				$\varepsilon_C = 2042,3$ кал/моль $A_C = 13,571 \cdot 10^{-6}$			
t °C	$\rho_t^{4°}$	$10^5\eta_{оп}$	$10^5\eta_{выч}$	$\Delta\eta$ %	$\rho_t^{4°}$	$10^5\eta_{оп}$	$10^5\eta_{выч}$	$\Delta\eta$ %	$\rho_t^{4°}$	$10^5\eta_{оп}$	$10^5\eta_{выч}$	$\Delta\eta$ %	$\rho_t^{4°}$	$10^5\eta_{оп}$	$10^5\eta_{выч}$	$\Delta\eta$ %
—20	0,8983	1294	1295	—0,07	0,8995	1192	1189	+0,25	0,9010	1110	1112	—0,19	0,9020	1082	1082	0
—10	0,8895	1101	1103	—0,18	0,8905	1022	1019	+0,29	0,8918	957	955	+0,20	0,8926	909	911	0,21
0	0,8807	952	950	+0,21	0,8811	896	891	+0,56	0,8821	851	853	—0,11	0,8819	806	797	+1,12
10	0,8718	837	827	+1,20	0,8726	776	778	—0,26	0,8734	734	728	—0,82	0,8731	694	694	0
20	0,8636	727	726	+0,13	0,8625	676	678	—0,29	0,8635	644	639	—0,78	0,8626	612	616	—0,65
30	0,8539	638	641	—0,46	0,8551	597	597	0	0,8553	570	570	0	0,8559	544	546	—0,36
40	0,8455	569	571	—0,35	0,8463	533	537	—0,74	0,8466	509	509	0	0,8466	485	493	—1,62
50	0,8358	507	511	—0,78	0,8360	477	476	+0,21	0,8367	458	458	0	0,8361	437	436	+0,22
60	0,8279	460	461	—0,21	0,8276	434	433	+0,23	0,8273	416	414	+0,48	0,8270	400	399	+0,25
70	0,8189	418	417	+0,23	0,8186	396	397	—0,25	0,8187	380	377	+0,79	0,8173	369	365	+1,09
80	0,8110	387	380	+1,84	0,8098	372	372	0	0,8086	348	344	+1,16	0,8081	334	335	—0,29

4. Изотермы вязкость — состав для всех систем, за исключением системы толуол — этилбензол и толуол — кумол, незначительно выпуклы по отношению к оси концентрации при низких температурах, но с увеличением температуры они выпрямляются. Изотермы вязкости смесей толуол с этилбензолом и кумолом при всех измеренных нами температурах — линейны.

5. Значительная выпуклость по отношению к оси состава изотермы плотности и вязкости смесей гомологов бензола наблюдается вблизи температуры затвердевания одного из компонентов смеси.

СРАВНЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ С ТЕОРИЕЙ

Из молекулярно-кинетических представлений с учетом специфических особенностей жидкостей одним из нас было [4] получено теоретическим путем уравнение зависимости вязкости жидкостей от температуры и давления, хорошо согласующееся с опытными данными. Это уравнение имеет следующий окончательный вид:

$$\eta = \frac{12\sqrt{R}}{\sqrt{\pi}\sqrt[3]{N_0}} T^{1/2} \omega^{2/3} \rho^{4/3} M^{5/6} e^{\Delta S/R} \left(e^{\varepsilon_0/RT} - 1\right), \tag{1}$$

где η — коэффициент вязкости, R — универсальная газовая постоянная, N_0 — число Авогадро, ω — собственный объем молекул жидкости в расчете на моль, M — молекулярный вес, ρ — плотность жидкости, T — абсолютная температура, ΔS — изменение энтропии при образовании связи между молекулами в расчете на моль, ε_0 — энергия связи молекул жидкости также в расчете на моль.

Для проверки применимости этой формулы к изученным жидкостям удобно обозначить в уравнении (1) величину

$$\frac{12\sqrt{R}}{\sqrt{\pi}\sqrt[3]{N_0}} \omega^{2/3} M^{-5/6} e^{\Delta S/R} = A.$$

Тогда уравнение (1) можно записать в следующей форме

$$\eta = A\rho^{4/3} T^{1/2} \left(e^{\varepsilon_0/RT} - 1\right), \tag{2}$$

Это же уравнение можно применить и к жидким смесям, так как смесь можно рассматривать как индивидуальную жидкость с характерными константами A_c и ε_{0c}, где ε_{0c} — энергия связи молекул смеси, т. е. уравнение (2) для смеси можно записать в форме:

$$\eta_c = A_c \rho^{4/3} T^{1/2} \left(e^{\varepsilon_{0c}/RT} - 1\right). \tag{3}$$

Энергия связи молекул смеси, как это было показано [5], выражается через энергии взаимодействия растворенных молекул и их концентрации следующим образом:

$$\varepsilon_{0c} = \varepsilon_{011} N^2 + 2\varepsilon_{012} N(1-N) + \varepsilon_{022}(1-N)^2, \tag{4}$$

где ε_{011} — энергия связи молекул первого компонента, ε_{022} — молекул второго компонента и ε_{012} — молекул первого компонента с молекулами второго компонента, N — молярная доля первого компонента.

Предэкспоненциальные множители A, A_c и энергии связи молекул ε_0, ε_{0c} определялись из двух крайних точек опытных данных, передаю-

к зависимость плотности и вязкости от температуры. При помощи денных таким образом значений A, A_c и ε_0, ε_{0c} вычислялась вязкость всего температурного интервала и сверялась с опытными данми.

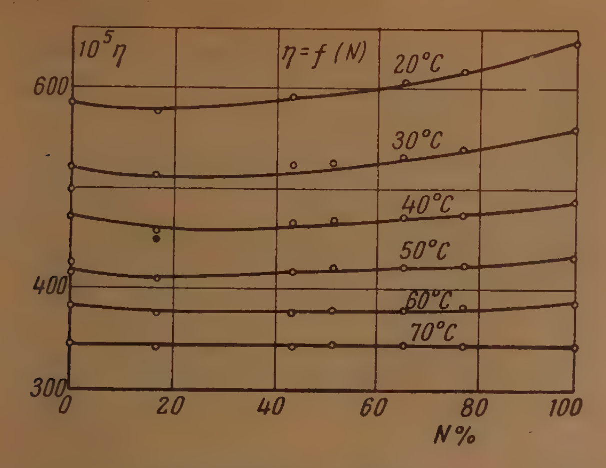


Рис. 2. Зависимость вязкости смесей бензол — толуол от концентрации и температуры.

Результаты такой проверки для всех измеренных нами систем приены в табл. 2—11. Как видно, совпадение опытных и вычисленных

Таблица 12

Энергия связи молекул гомологов бензола

именование углеводородов и их двойных систем	Энергии связи молекул отдельных компонентов ε_0 в кал/моль	Энергии связи молекул 1-го компон. с молекулами 2-го компон. ε_{012} в кал/моль	Наименование углеводородов и их двойных систем	Энергии связи молекул отдельных компонентов ε_0 в кал/моль	Энергии связи молекул 1-го компон. с молекулами 2-го компон. ε_{012} в кал/моль
зол	2432,4		Бензол-ортоксилол	—	2169,16
уол	2026,41		Бензол-параксилол	—	2027,1
лбензол . . .	2102,35		Толуол-этилбензол	—	1845,94
юл	2234,0		Толуол-кумол . .	—	2071,7
оксилол . . .	2234,5		Толуол-ортоксилол	—	2183,6
аксилол . . .	1963,4		Толуол-параксилол	—	1974,2
аксилол . . .	2117,6				
зол-толуол . . .	—	2027,3			
зол-этилбензол	—	1744,10			
зол-кумол . .	—	2130,98			

чений удовлетворительно. Максимальное отклонение вычисленных чений от опытных составляет 1—2%. Большие отклонения для сей с бензолом при 80° и при низких температурах объясняются ьшими ошибками опытов при этих температурах. Полученные опытм путем и рассчитанные теоретическим путем коэффициенты вязкостей функции концентраций изображены на рис. 2—10. На этих рисунках тлыми точками обозначены рассчитанные значения вязкости по форму- Г. М. Панченкова, темными — найденные экспериментально. В тех чаях, когда теоретически рассчитанные значения совпадают с найденми экспериментально, на графиках оставлены только светлые точки. вертикальной оси рисунков отложены значения $\eta \cdot 10^5$, на горизонтьных — молярная доля компонента, который назван первым.

При помощи формул (2), (3) и (4) рассчитаны весьма интересные величины — энергия взаимодействия молекул как в чистых жидкостях (ε_{0ii}),

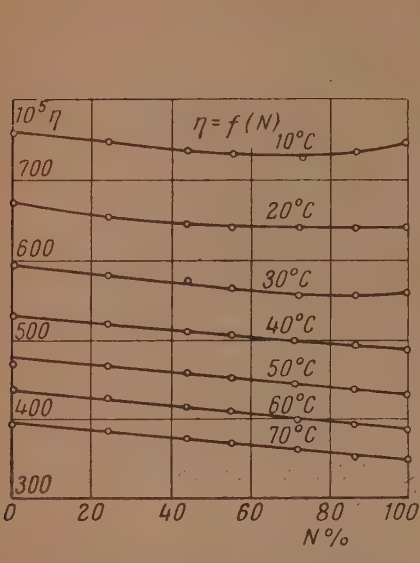


Рис. 3. Зависимость вязкости смесей бензол — этилбензол от концентрации и температуры

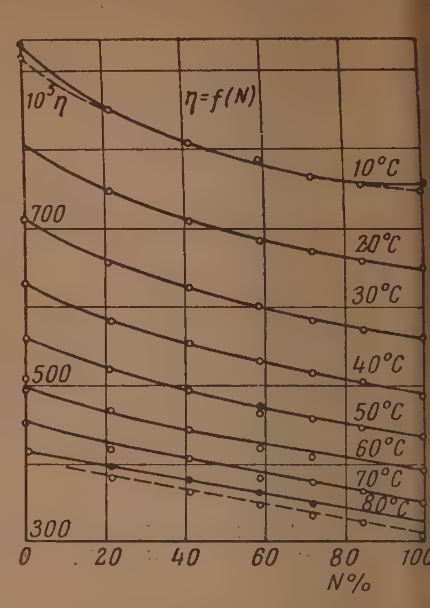


Рис. 4. Зависимость вязкости смесей бензол — ортоксилол от концентрации и температуры

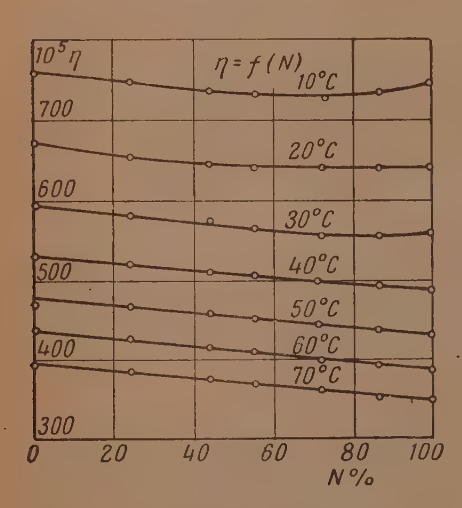


Рис. 5. Зависимость вязкости смесей бензол — параксилол от концентрации и температуры

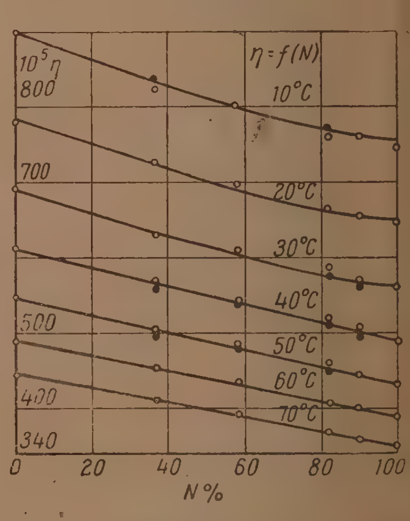
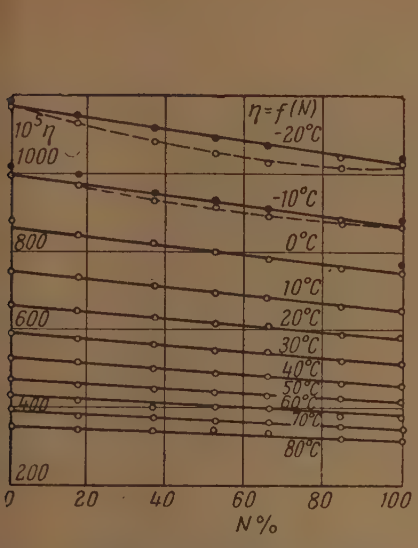


Рис. 6. Зависимость вязкости смесей бензол—кумол от концентрации и температуры

так и энергия взаимодействия молекул первого компонента с молекулами второго компонента (ε_{0ik}) в растворах (табл. 12). Как видно, почти для всех систем соблюдается условие $\varepsilon_{012} < \frac{1}{2}(\varepsilon_{011} + \varepsilon_{022})$, означающее, что изотермы вязкости должны быть выпуклы к оси состава. Очень мало

азличие между ε_{011}, ε_{012} и ε_{022} наблюдается для системы толуол — этилензол и толуол — кумол, где все изотермы плотности и вязкости пря-



ис. 7. Зависимость вязкости смесей луол—этилбензол от концентрации и температуры

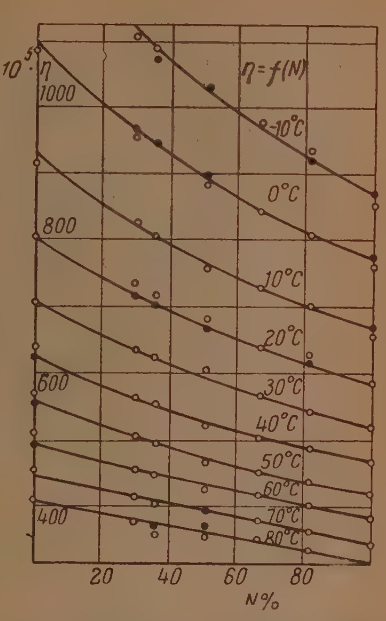
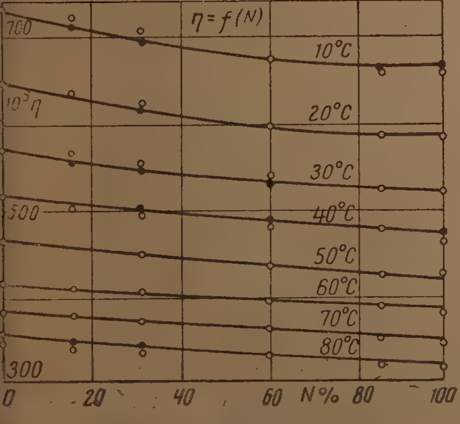


Рис. 8. Зависимость вязкости смесей толуол ортоксилол от концентрации и температуры



ис. 9. Зависимость вязкости смесей тол—параксилол от концентрации и температуры

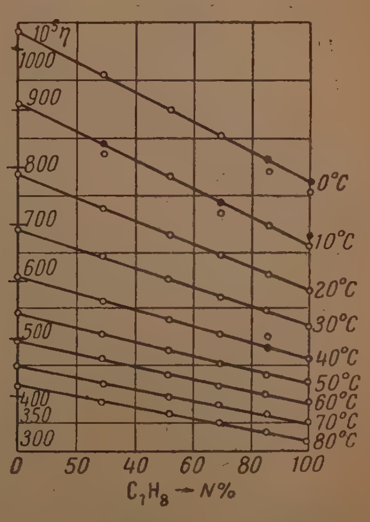


Рис. 10. Зависимость вязкости смесей толуол — кумол от концентрации и температуры

ые. Зависимость энергии связей молекул смеси от концентрации изобраена для разных смесей на рис. 11.

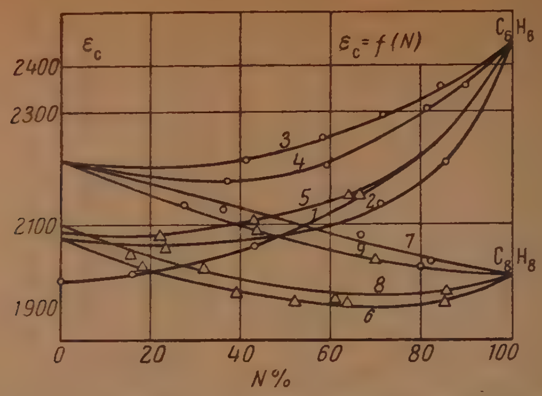


Рис. 11. Зависимость энергии связей молекул смеси от концентрации. *1* — бензол — толуол; *2* — бензол — этилбензол; *3* — бензол—ортоксилол; *4*—бензол— параксилол; *5*— бензол—кумол; *6* — толуол — этилбензол; *7* — толуол — ортоксилол; *8* — толуол — параксилол; *9* — толуол — кумол

ВЫВОДЫ

1. Измерены плотности и вязкости бензола, толуола, этилбензола, ортоксилола, параксилола, кумола, а также двойных систем: бензол — толуол, бензол — этилбензол, бензол — ортоксилол, бензол — параксилол, бензол — кумол, толуол — этилбензол, толуол — ортоксилол, толуол — параксилол, толуол — кумол при различных температурах. Все исследованные двойные системы по своим свойствам близки к идеальным системам.

2. Показана хорошая применимость формулы Г. М. Панченкова для расчетов вязкости исследованных чистых жикостей и двойных жидких систем.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
2.XI.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Landolt, Börnstein, Phys. chem. Tabbelen, т. 1, 1931.
2. T. E. Thorpe a. J. W. Rodger, Phil. Trans. Roy. Soc., A185, 397, 1894.
3. C. E. Linneberger, Zs. phys. Chem., 22, 137, 1897; Am J. Science, 2, 331, 1896.
4. Г. М. Панченков, Журн. физ. химии, 24, 1390, 1950; ДАН, 50. 329, 1945; 51, 361, 453, 1946; Журн. физ. химии, 20, 811, 1011, 1946; 21, 187, 1947; Теория вязкости жидкостей, Гостоптехиздат, 1947; ДАН, 63, 701, 1948; 79, 985, 1951; 80, 899, 1951.
5. Г. М. Панченков, ДАН. 51, 453, 1946; Журн. физ. химии, 20, 1011, 1946; Теория вязкости жидкостей. Гостоптехиздат, 1947.

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОСТЕЙ

И. А. Селицкий

Уравнение ван-дер-Ваальса правильно в качественном отношении отображает зависимость объема реальных газов от температуры и давления. Однако результаты количественных расчетов по этому уравнению значительно расходятся с опытными данными, в особенности для жидкого состояния.

Еще худшие результаты получаются при расчете давления насыщенного пара из уравнения ван-дер-Ваальса. По мнению А. Эйкена [1], «недостаточность уравнения ван-дер-Ваальса особенно сильно сказывается как-раз в данном случае».

В уравнении Бертло и ряде других уравнений того же типа коэффициент a или оба коэффициента a и b предполагаются зависящими от температуры. Несмотря на это, ни одно из предложенных уравнений не оказалось существенно лучшим, в частности, для жидкого состояния. Поэтому были предложены уравнения, предназначенные специально для жидкого состояния. Одно из последних уравнений этого рода было предложено И. И. Заславским [2]

$$\frac{V_к}{V_т} = \frac{d_т}{d_к} = 1 + 2{,}73\,(1 - 0{,}95\tau)^{0{,}5},$$

где $V_к$, $d_к$ — соответственно критический объем, критическая плотность. τ — приведенная температура.

Рассчитанные по уравнению Заславского плотности многих жидкостей в довольно широком интервале температуры расходятся с опытными величинами не более чем на 2%.

Расхождения увеличиваются с приближением к критической температуре. Плотность, рассчитанная для критической температуры, больше действительной критической плотности в 1,6 раза. Согласно уравнению Заславского, приведенные плотности всех жидкостей должны иметь одинаковое значение при одной и той же приведенной температуре. Так как теорема о соответственных состояниях оправдывается для многих веществ, то уравнение Заславского пригодно для большого числа жидкостей.

Уравнение Заславского не выводится из общего уравнения состояния, охватывающего как жидкое, так и газообразное состояние. Этим определяется ограниченность его применения.

Можно предложить другое уравнение, выражающее зависимость плотности жидкости от температуры. В отношении согласия с опытом это уравнение не уступает уравнению Заславского.

Предлагаемое уравнение имеет вид:

$$\frac{d_т}{d_к} = k\,\frac{1 + (1 - \tau^{1{,}5})^{0{,}5}}{(1 + \tau)^{0{,}5}}. \qquad (1)$$

Коэффициент k для различных жидкостей колеблется от 2,00 до 2,03

и в среднем может быть принят равным 2,01; следовательно:

$$\frac{d_\tau}{d_\text{к}} = 2{,}01 \frac{1 + (1 - \tau^{1,5})^{0,5}}{(1 + \tau)^{0,5}}. \quad (2$$

Уравнение (2), как и уравнение Заславского, справедливо для веществ, следующих теореме о соответственных состояниях, и не применимо в области температур, близких к критической.

Как следует из табл. 1—5, рассчитанные по уравнению (1) плотности жидкостей в интервале от температуры, близкой к температуре плавления, до 0,9 абсолютной критической температуры расходятся с опытными величинами, как правило, не более чем на 1,5%*.

Таблица 1

Этиловый эфир $C_4H_{10}O$
$T_\text{к} = 467$. $b_0 = 0{,}9480$

t, °C	$\tau = \frac{T}{T_\text{к}}$	d, г/см³ рассчитанная по (1)	d, г/см³ опытная	Δd, %
—100	0,3705	0,8475	0,8415	+0,7
— 80	0,4133	0,8243	0,8209	+0,4
— 60	0,4562	0,8011	0,8002	+0,1
— 40	0,4990	0,7779	0,7794	—0,2
— 20	0,5418	0,7542	0,7582	—0,5
0	0,5846	0,7309	0,7362	—0,7
20	0,6275	0,7076	0,7135	—0,8
40	0,6703	0,6821	0,6894	—1,1
60	0,7131	0,6575	0,6658	—1,2
80	0,7560	0,6311	0,6402	—1,4
100	0,7988	0,6038	0,6105	—1,1
120	0,8416	0,5742	0,5764	—0,4
140	0,8845	0,5419	0,5380	+0,7
160	0,9273	0,5044	0,4947	+1,9

Таблица 2

Уксусная кислота CH_3COOH
$T_\text{к} = 594{,}8$. $b_0 = 0{,}7025$

t, °C	$\tau = \frac{T}{T_\text{к}}$	d, г/см³ рассчитанная по (1)	d, г/см³ опытная	Δd, %
20	0,4929	1,054	1,049	+0,6
100	0,6274	0,9536	0,9599	—0,7
200	0,7956	0,8173	0,8265	—1,1
250	0,8796	0,7363	0,7364	0,0

Таблица 3

Хлорное олово $SnCl_4$
$T_\text{к} = 591{,}9$. $b_0 = 0{,}3320$

t, °C	$\tau = \frac{T}{T_\text{к}}$	d, г/см³ рассчитанная по (1)	d, г/см³ опытная	Δd, %
0	0,4616	2,279	2,279	0,0
60	0,5630	2,120	2,123	—0,1
120	0,6643	1,958	1,964	—0,3
180	0,7657	1,785	1,787	—0,1
240	0,8670	1,586	1,567	+0,6

* Опытные данные по плотности жидкостей взяты из Технической энциклопедии [3] и Справочника химика [4].

Таблица 4

Фосген $COCl_2$
$T_к = 455,2$, $b_0 = 0,4788$

t, °C	$\tau = \frac{T}{T_к}$	d, г/см³ рассчитанная по (1)	d, г/см³ опытная	Δd, %
10	0,6221	1,405	1,405	—0,0
70	0,7539	1,252	1,252	—0,0
100	0,8198	1,167	1,165	+0,2

Таблица 5

Углекислота CO_2
$T_к = 304,2$. $b_0 = 0,5285$

t, °C	$\tau = \frac{T}{T_к}$	d, г/см³ рассчитанная по (1)	d, г/см³ опытная	Δd, %
—50	0,7337	1,147	1,155	—0,7
—30	0,7994	1,082	1,075	+0,7
—10	0,8652	0,9986	0,9813	+1,9
0	0,8980	0,9516	0,9251	+2,8

авнение (1) представляется более обоснованным, чем уравнение Заслав-го, так как оно может быть связано с уравнением ван-дер-Ваальса. этого надо допустить зависимость a и b от температуры. В этом чае уравнение ван-дер-Ваальса можно написать в следующем виде:

$$p = \frac{RT}{V - b_т} - \frac{a_т}{V^2}. \tag{3}$$

Примем следующие значения $a_т$ и $b_т$

$$b_т = b_0(1 + \tau)^{0,5}; \tag{4}$$

$$a_т = a_\infty \frac{(1 + \tau)^{0,5}}{\tau^{0,5}}; \tag{5}$$

$$a_\infty = 4b_0RT_к. \tag{6}$$

ле этого вместо уравнения (3) получим

$$p = \frac{RT}{V - b_0(1 + \tau)^{0,5}} - \frac{4b_0RT_к(1 + \tau)^{0,5}}{V^2\tau^{0,5}}. \tag{7}$$

Так как при низких температурах давление насыщенного пара жидко-й невелико, то, учитывая малую сжимаемость жидкостей, можно в внении (7) для случая жидкостей положить

$$p = 0$$

$$\frac{RT}{V - b_0(1 + \tau)^{0,5}} - \frac{4b_0RT_к(1 + \tau)^{0,5}}{V^2\tau^{0,5}} = 0. \tag{8}$$

ая квадратное уравнение (8) относительно V, находим

$$V = \frac{2b_0(1 + \tau)^{0,5}}{1 \pm (1 - \tau^{1,5})^{0,5}}.$$

Два корня для V соответствуют двум точкам пересечения изотерм с ос
V (в PV-координатах).

Объему жидкости соответствует корень

$$V = \frac{2b_0(1+\tau)^{0,5}}{1+(1-\tau^{1,5})^{0,5}}.$$

$$d = \frac{1+(1-\tau^{1,5})^{0,5}}{2b_0(1+\tau)^{0,5}}$$

или

$$\frac{d_т}{d_к} = \frac{1}{d_к 2b_0} \cdot \frac{1+(1-\tau^{1,5})^{0,5}}{(1+\tau)^{0,5}}. \qquad (1$$

Приняв

$$\frac{1}{d_к 2b_0} = k,$$

получим уравнение (1).

Для определения величины b_0 из уравнения (10) необходимо зна плотность жидкости при одной температуре. Таким образом были ра считаны величины b_0 для веществ, приведенных в табл. 1—5. Оказалос что величина b_0 связана с критической плотностью простым соотнош нием:

$$b_0 d_к \approx 0,25$$

или

$$b_0 \approx \frac{0,25}{d_к} = \frac{V_к}{4}. \qquad (1$$

В табл. 6 приведены значения b_0 и $d_к$ для веществ, приведенных в таб 1—5.

Таблица 6

Вещество	T, °C, при которой рассчитано b_0 по (10)	b_0, см³/г	$d_к$, г/см³	$b_0 d_к$	$\frac{1}{2b_0 d_к}$
Этиловый эфир . . .	—60	0,9480	0,2625	0,249	2,01
Уксусная кислота . .	+50	0,7025	0,3506	0,246	2,03
Олово хлорное . . .	0	0,3320	0,7419	0,246	2,03
Фосген	+10	0,4788	0,520	0,249	2,01
Углекислота	—40	0,5285	0,4683	0,250	2,00

Из анализа уравнения состояния (7) следует, что все изотермы в P координатах для температур, ниже критической, пересекают ось Кривая изотермы, соответствующей критической температуре, касает своим минимумом оси V. Таким образом выбор величины a_∞, опре ляемый уравнением (6), равносилен предположению, что критическо температуре соответствует та изотерма, которая касается своим мин мумом оси объемов.

На основании правила Максвелла о равенстве работ при двух пут перехода от газообразного состояния к жидкому из уравнения ван-де

[в]альса можно вывести уравнение для упругости пара:

$$P(V_г - V_ж) = \int_{V_ж}^{V_г} PdV; \qquad (12)$$

[так] как по (3)

$$P = \frac{RT}{V - b_т} - \frac{a_т}{V^2};$$

$$PV_г - PV_ж = RT \ln(V_г - b_т) - RT \ln(V_ж - b_т) + \frac{a_т}{V_г} - \frac{a_т}{V_ж}.$$

При низких давлениях пара удельный объем пара во много раз [бол]ьше удельного объема жидкости, поэтому для приближенного расчета [при]мем

$$PV_ж = 0; \quad PV_г = RT;$$

$$V_г - b_т = V_г; \quad \frac{a}{V_г} = 0;$$

$$RT = RT \ln V_г - RT \ln(V_ж - b_т) - \frac{a_т}{V_ж},$$

[за]менив

$$V_г = \frac{RT}{P};$$

$$\lg P = \lg \frac{RT}{V_ж - b_т} - \frac{0{,}4343\, a_т}{RTV_ж} - 0{,}4343, \qquad (13)$$

[так] как

$$b_т = b_0(1 + \tau)^{0,5}; \quad a_т = \frac{4b_0 RT_к (1 + \tau)^{0,5}}{\tau^{0,5}}$$

$$V_ж = \frac{2b_0(1 + \tau)^{0,5}}{1 + (1 - \tau^{1,5})^{0,5}}.$$

[По]ставив эти значения в (13), получим

$$\lg P = \lg \frac{RT}{V_ж - b_0(1 + \tau)^{0,5}} - \frac{2 \cdot 0{,}4343}{1 - (1 - \tau^{1,5})^{0,5}} - 0{,}4343. \qquad (14)$$

[Есл]и R выражено в см³ ат град⁻¹, $V_ж$ и b_0 в см³, а P в мм рт. ст., [то] к правой части уравнения (14) необходимо прибавить логарифм 760.

Уравнение (14) является сравнительно простым, но ввиду сделанных [пр]и его выводе допущений оно дает лишь приближенные значения и [тол]ько для небольших давлений, для которых сделанные допущения до [нек]оторой степени оправданы.

Таблица 7

Этиловый эфир

$b_0 = 0{,}9480$. $R = 1{,}107$ см³ ат град⁻¹. г⁻¹

[t], °C	$\tau = \frac{T}{T_к}$	V, см³/г	$b_т$, см³/г	p, рассчит., мм рт. ст.	p, опытн., мм рт. ст.
−100	0,3705	1,189	1,110	0,039	0,05
− 80	0,4133	1,218	1,127	0,55	0,6
− 40	0,4990	1,285	1,161	20,4	19,0
0	0,5846	1,359	1,194	207	185,3
[+] 40	0,6703	1,450	1,226	977	921,3

Результаты расчетов по уравнению (14) для этилового эфира и хлорного олова приведены в табл. 7 и 8.

Таблица 8

Хлорное олово

b_0=0,3320. B=0,3150 см^3 ат град$^{-1}$ г$^{-1}$

t, °C	$\tau=\frac{T}{T_к}$	V, см^3/г	b_0, см^3/г	p, рассчит. мм рт. ст.	p, опытн. мм. рт. ст.
0	0,4616	1,4388	0,4010	5,54	5,53
60	0,5630	0,47[illegible]	0,4150	125,9	122,2
120	0,6643	0,5092	0,4282	874,4	895,4

Автор выражает благодарность М. И. Темкину за помощь и ценные советы.

ВЫВОДЫ

1. Дано уравнение состояния, в основу которого положено уравнение ван-дер-Ваальса, причем принято, что константы a и b являются функциями температуры.

2. Из уравнения состояния выведено уравнение, связывающее плотность жидкости с приведенной температурой.

3. Из уравнения состояния выведено уравнение для расчета давления насыщенного пара жидкостей.

Поступила
3. XI 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Эйкен. Курс химической физики, ОНТИ, 1935, т. I, стр. 265.
2. J. J. Saslawsky, Zs. phys. Chem., 109, 111, 1924; 113, 111, 1925.
3. Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин, т. V, 1930, стр. 181, 393, 395, 397.
4. Справочник химика, ГОНТИ, т. I, 1951, стр. 627, 628.

ПРИЧИНЫ ОБРАЗОВАНИЯ ГУБКИ НА КАТОДЕ РИ ЦИНКОВАНИИ ИЗ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ ЭЛЕКТРОПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Н. Т. Кудрявцев и А. Г. Атанасянц

Как известно [1], присутствие в кислом цинковом электролите не- ьшого количества солей меди, мышьяка и сурьмы вызывает образова- е на катоде губчатых осадков. По вопросу о причинах влияния приме- посторонних металлов на катодный процесс при электроосаждении ика высказывались различные мнения. Наиболее распространенным из является предположение [2, 3], что мышьяк, медь, сурьма и некото- е другие металлы, выделяясь совместно с цинком на катоде, снижают енапряжение водорода. Разряд ионов водорода и выделение его на оде вызывают подщелачивание прикатодного слоя и выпадение гидро- иси цинка. Последняя, осаждаясь на катоде, затрудняет формирова- компактного осадка и он становится рыхлым, губчатым [4].

Предполагается [2—4] также, что наряду с действием гидроокисей ичиной возникновения губчатых осадков является образование водо- дистого цинка (гидрида), который, разлагаясь, дает губку.

Такое объяснение нельзя считать справедливым, так как, во-первых, таких металлах, как мышьяк, медь, перенапряжение водорода доста- но высоко, и, во-вторых, добавление к электролиту гидроокиси цинка и образование ее при введении в раствор щелочи, как правило, не вы- зает выделения на катоде губчатых осадков цинка.

Падение выхода металла по току при осаждении цинка в присутствии ди, мышьяка, сурьмы, а также кобальта, никеля, германия и кадмия которые авторы [2, 3, 5] объясняют тем, что эти примеси, выделяясь на годе, образуют с цинком микропары. В результате действия этих микро- цинк, как более электроотрицательный металл, растворяется, а на таллах примесей Co, Ge, Cd с пониженным перенапряжением водорода, на катодных участках микропар, выделяется водород. Такая точка ения вполне приемлема для объяснения причин падения выхода по ку при электроосаждении цинка, но она не объясняет, почему в присут- вии некоторых из этих примесей возникают губчатые образования на тоде.

На основании данных исследований цинкатных электролитов Т. Кудрявцевым высказывалось предположение, что возможными при- нами образования губки в данном случае являются или контактное теснение катодным осадком цинка (при недостаточной его поляризации) лее электроположительного металла [6], или разряд ионов более элек- роположительного металла на предельном токе, или оба эти процесса есте [7] в зависимости от того, каковы концентрации примесей и вели- на плотности тока при электроосаждении цинка. Чтобы выяснить, на- олько целесообразно такое объяснение, были проведены соответствую- е эксперименты.

Установление истинной причины отрицательного влияния примесей угих металлов при электроосаждении цинка было необходимо также я разработки более рациональных условий очистки электролита от этих имесей.

Для решения поставленной задачи необходимо было выяснить вели- ны минимальных концентраций примесей металлов, при которых воз-

никают губчатые образования на катоде, время, по истечении которого становятся заметными эти образования при погружении цинка в раствор без тока (контактное вытеснение), и, наконец, изменение катодного потенциала в зависимости от плотности тока и времени электролиза в цинковом электролите с добавками солей других металлов и в чистых растворах солей этих металлов при малых концентрациях.

В связи с этим исследования производились методом измерения катодных потенциалов, а также путем визуального наблюдения за изменением состояния поверхности цинка при поляризации его током (при электроосаждении цинка) и при погружении в раствор без тока в зависимости от природы и содержания примесей в нем.

В качестве электролитов применялись следующие растворы:

№ 1. $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ — 215 г/л (1,5 *N*), pH ~ 4;

№ 2. $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ — 215 г/л + $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ — 30 г/л; pH ~ 4;

№ 3. $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ — 215 г/л + $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ — 30 г/л +
+ декстрин — 10 г/л; pH ~ 4.

Соли меди, сурьмы и мышьяка добавлялись к электролитам указанных выше составов в различных количествах до явного образования губки на катоде.

Медь вводилась в электролиты в виде сернокислой соли $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в количестве от 1 до 50 мг/л, сурьма — в виде треххлористой сурьмы $SbCl_3$ от 1 до 10 мг/л, мышьяк в виде трехокиси As_2O_3 от 1 до 8 мг/л, считая на металл во всех случаях.

Треххлористая сурьма готовилась действием концентрированной соляной кислоты на трехсернистую сурьму Sb_2S_3 с последующей нейтрализацией продуктов реакции насыщенным раствором бикарбоната натрия до pH ~ 4.

Трехокись мышьяка As_2O_3 предварительно растворялась в едкой щелочи, избыток которой затем нейтрализовался серной кислотой.

Опыты проводились при температурах 20 и 50° без перемешивания растворов. Электролиз производился при плотности тока на катоде, равной 1 А/дм². Продолжительность каждого опыта была равной 40 мин., что соответствовало толщине цинкового осадка около 10 μ. Электродами служили: анод — из чистого цинка, катоды — из стальной и медной ленты. Аноды были заключены в полотняные чехлы — диафрагмы.

Подготовка поверхности катодов осуществлялась путем обезжиривания, травления (железа в HCl и меди в HNO_3), очистки венской известью и декапирования с тщательной промывкой после каждой операции. Во всех случаях катоды помещались в ванны под током.

Предварительно до введения электроположительных металлов проверялось качество осадка в чистом электролите. Если при этом покрытие было неудовлетворительным, то электролит прорабатывался постоянным током или очищался до получения хорошего осадка.

Для погружения в цинковые растворы в отсутствие тока применялись пластины, покрытые электролитически цинком [illegible] толщиной слоя [illegible] до 10 μ. В этом случае отмечалось время, через которое визуально видимое изменение поверхности цинка [illegible] выделение водорода.

Опыты показали, что в присутствии меди, сурьмы и мышьяка в цинковом электролите поверхность цинка как при электролизе, так и в отсутствие тока темнеет, причем тем быстрее, чем больше концентрация этих примесей. При некотором предельном содержании этих металлов катод покрывается губчатой массой. Последняя состоит из металла примеси, меди и цинка. Минимальная концентрация меди, сурьмы и мышьяка, при которой становится заметным образование губки на катоде во время электролиза, а также быстрое потемнение поверхности цинка с последующим образованием губки в отсутствие тока, зависит от природы металла примеси, состава и температуры электролита.

Наибольшее влияние оказывает мышьяк, минимальная концентрация которого для образования губки примерно в 35 раз ниже концентрации меди и в 10 раз ниже концентрации сурьмы.

В растворах сернокислого цинка с добавками солей других металлов и поверхностно-активных веществ (электролиты № 2 и 3), влияние приме-

выражено несколько слабее, чем в чистом растворе сульфата цинка ктролит № 1).

; повышением температуры электролитов допустимый предел концен-ии указанных металлов уменьшается.

Наибольшее изменение цвета — потемнение поверхности цинка при кдении его на катоде — наступает при содержании в электролите: и сурьмы по 10 мг/л, а мышьяка всего лишь 1 мг/л.

Минимальные концентрации металлов примесей в цинковых электро-ах, при которых на катоде возникают губчатые образования, приве-ы в следующей таблице.

имальные концентрации меди, сурьмы и мышьяка в цинковых электролитах, при которых образуется губка на катоде при $D_{к.} = 1A/дм^2$

рактер губки	Металл примеси	Температура электролитов: 20°, № 1	20°, № 2	20°, № 3	[illegible]°, № 1	[illegible]°, № 2	[illegible]°, № 3
		Концентрация примесей в мг/л					
стные	Медь	~100	~100	~100	50	50	50—100
чатые	Сурьма	~30	~50	≥50	~30	~30	30—50
ования	Мышьяк	1	3	5	1	3	5
лошная	Медь	200	200—300	300	100	100—200	>200
ка по	Сурьма	50	50—100	≥100	30—50	50	> 50
поверх- ости	Мышьяк	3	5—8	8	3	5	>5

Как правило, при концентрациях меди, сурьмы и мышьяка, соответ-ющих образованию сплошной губки на катоде во время электролиза, к при погружении в эти растворы без тока быстро темнеет, покры-ся черной губчатой массой, после чего наступает выделение водорода. леднее объясняется, повидимому, действием микропар, образующихся ду цинком и высадившимися на нем кристаллами металла примеси. этом цинк, являясь анодом такой микропары, переходит в раствор. другом более положительном металле, как на катодном участке, вы-яется водород.

Изменение поверхности цинка и выделение водорода при погружении без тока в электролите № 3 (с добавками) наступает позже, чем в элек-ите № 1 (без добавок).

При электролизе во всех случаях выделения водорода почти не наблю-сь. Исследования выходов по току показали, что они не отличаются бычно получаемых при электроосаждении цинка из чистых цинковых тролитов при pH ~ 4 и составляют 96—98%.

Согласно некоторым данным [8], структура электролитических осад-зависит от структуры покрываемой поверхности. При известных ус-иях покрытие может воспроизводить структуру катода. Это явление сняется ориентирующим влиянием структуры основания на форму та кристаллов, которое оказывается тем большим, чем меньше эффект нния условий электролиза. С целью выяснения влияния состояния рхности катода (гладкая или губчатая поверхность) на характер дков цинка при наращивании их из чистых электролитов № 1—3 были ведены соответствующие опыты.

Губка на поверхности катода создавалась путем осаждения цинка из же электролитов, но с добавками меди, мышьяка и сурьмы при овиях, соответствующих образованию губчатого осадка. Дальнейшее

осаждение цинка из чистых электролитов на губчатой поверхности про[изв]одилось при комнатной температуре и плотности тока $D_к = 1$ А/[дм²] в течение 2,5 час., что соответствует толщине компактного оса[дка] около 30 μ.

Эти данные показали, что в чистом цинковом электролите № 1 без [до]бавок осадок цинка имеет такую же губчатую форму, как и покрываем[ая] поверхность. В электролите № 2 с добавкой сульфата алюминия губча[тая] поверхность частично перекрывается компактным слоем цинка, но т[ем]ный цвет сохраняется. В электролите № 3, содержащем, кроме сульфа[та] алюминия, органическую добавку декстрин, губчатая поверхность [за] время электролиза полностью перекр[ы]лась плотным светлым слоем цин[ка]. Таким образом губчатая форма оса[дка] цинка на губчатой поверхности осно[ва]ния при некоторых условиях мож[ет] долго сохраняться и при электрол[изе] чистого электролита без примесей, [вы]зывающих губку.

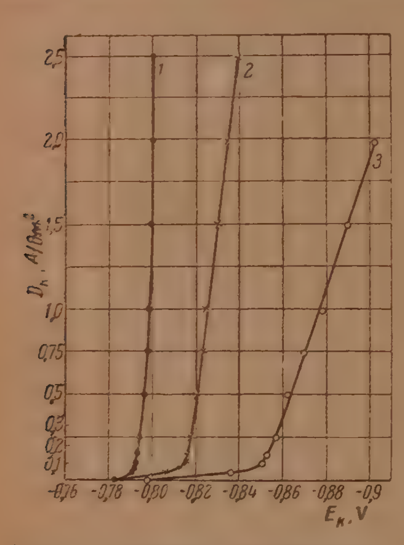


Рис. 1. Катодная поляризация в цинковых электролитах при температуре 20° без перемешивания: *1* — $ZnSO_4$ 1,5 *N*; *2* — $ZnSO_4$ 1,5 *N* + $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ — 30 г/л; *3* — $ZnSO_4$ 1,5 *N* + $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ — 30 г/л + декстрин — 10 г/л

Разница в характере осадков, [по]лученных из электролитов различно[го] состава, повидимому, объясняется [не]одинаковой величиной катодной пол[я]ризации, которая является существе[н]ным фактором в процессе электрокр[и]сталлизации металлов.

Как известно [1], с повышени[ем] катодной поляризации при допуст[и]мых в гальваностегии плотност[ях] тока в большинстве случаев умен[ь]шается величина кристаллов в оса[д]ке, и увеличивается рассеивающ[ая] способность электролита, что прив[о]дит к образованию более плотн[ых] и равномерных покрытий. В электр[о]лите № 3, как показано ниже, като[д]ная поляризация значительно выш[е], чем в электролите № 1, и, следовательно, ее влияние на структу[ру] осадка больше и, очевидно, преобладает над ориентирующим действи[ем] структуры основания.

Нами были также измерены катодные потенциалы в зависимости [от] плотности тока и времени электролиза в цинковых электролитах и в ра[с]творе сернокислой меди при малой концентрации, соответствующ[их] условиям образования губки на катоде при электроосаждении цин[ка].

Измерения производились обычным компенсационным методом на пл[а]тиновом катоде, в отверстие которого с обратной стороны, заплавленн[ое] стеклом, была вставлена капиллярная трубка — гебер. Перед кажд[ой] серией измерения потенциалов платиновый катод покрывался снача[ла] медью и затем цинком, слоями толщиной в 5 μ каждый. В качестве эле[к]трода сравнения служил каломельный полуэлемент.

Результаты этих опытов приведены на рис. 1—3.

Как следует из графика кривых, приведенного на рис. 1, катодн[ая] поляризация в электролите № 3 с декстрином выражена значитель[но] резче, чем в электролите № 1 (без добавок). При температуре 20° и пло[т]ности тока 1 А/дм² в электролите № 3 катодная поляризация составля[ет] примерно 100 mV, в то время как в электролите № 1 она достигает все[го] лишь 15 mV. В электролите № 2 катодная поляризация при этих усл[о]виях также выше, чем в первом электролите, и составляет около 50 m[V].

ри повышении температуры до 50° катодная поляризация в электролите 2 снижается примерно в два раза.

В присутствии солей меди, сурьмы и мышьяка в малых количествах, ри которых только начинает образовываться на катоде губчатый оса-

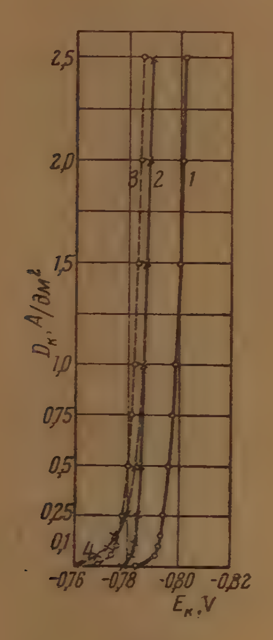


Рис. 2

Рис. 3

с. 2. Катодная поляризация в цинковых электролитах. *1* — $ZnSO_4$ — 1,5 N; *2* — $ZnSO_4$ 5 N + As — 0,003 г/л ($t = 20°$); *3* — $ZnSO_4$ — 1,5 N; *4* — $ZnSO_4$ 1,5 N + As — 0,003 г/л: *1* и *2* при $t = 20°$; *3* и *4* при $t = 50°$

с. 3. Катодная поляризация в цинковых электролитах при температуре 20° без ремешивания. *1* — $ZnSO_4$ 1,5 N + $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ — 30 г/л; *2* — $ZnSO_4$ 1,5 N + $_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ — 30 г/л + As — 0,005 г/л; *3* — $ZnSO_4$ 1,5 N — $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ — 30 + Cu — 0,1 г/л; *4* — $ZnSO_4$ 1,5 N + $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ — 30 г/л + Sb — 0,03 г/л; *5* — $ZnSO_4$ 1,5 N + $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ — 30 г/л + Cu — 0,2 г/л

к, катодный потенциал становится менее отрицательным, что особенно метно при температуре 20° (рис. 2 и 3).

Наиболее сильное влияние оказывает мышьяк, который при содержании всего лишь 0,005 г/л снижает катодную поляризацию примерно на кую же величину, как и медь при содержании в 0,1 г/л, т. е. мышьяк йствует в 20 раз эффективнее меди (рис. 3).

При повышенной температуре (50°) в присутствии этих примесей, за ключением мышьяка, потенциалы сдвигаются также в положительную орону, но гораздо в меньшей степени — всего лишь на несколько милвольт,— чем при комнатной температуре.

Измерения потенциалов цинка без тока в зависимости от времени вы ржки (кривые E — τ) в электролите № 2 с добавкой меди ~ 0,1 г/л казали, что в течение первых 5—6 мин. они падают от более отрицательх к менее отрицательным значениям (рис. 4). Это можно объяснить чаичной заменой цинка медью, выделяющейся на поверхности цинка за ет контактного вытеснения.

Исследования же потенциалов цинка без тока в растворах солей меди, сурьмы и мышьяка при «предельных» их концентрациях относительно каломельного электрода показали, что величины этих потенциалов со временем меняются и сдвигаются в сторону электроотрицательных значений на несколько десятков милливольт. Наибольший сдвиг потенциалов наблюдается в растворах солей мышьяка и сурьмы. Так, за 65 мин. потенциалы цинка изменились в растворах солей: меди (0.2 г/л) на 20 mV, сурьмы (0,05 г/л) на 50 mV и мышьяка (0,005 г/л) на 54 mV. Это указывает на то, что металл примеси, выделяясь на цинке, активирует его поверхность, являясь как бы деполяризатором цинка. Последнее связано с действием микропар, возникающих на поверхности электрода между цинком и электроположительным металлом. На деполяризующее действие

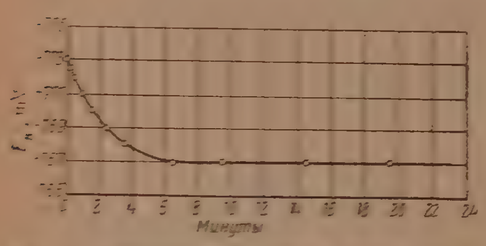


Рис. 4. Изменение потенциала цинка без тока E — τ в электролите № 2 с добавкой меди 0,1 г/л

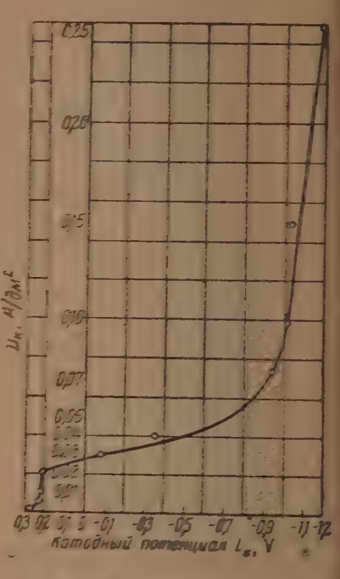


Рис. 5. Катодная поляризация в растворе сернокислой меди (0,2 г/л Cu) при температуре 20°

Cu, As и Sb указывает также снижение катодной поляризации при электролизе цинковых растворов, содержащих примеси этих металлов.

Чтобы установить, при каких примерно плотностях тока достигается предельный ток по выделению какого-либо электроположительного металла, добавляемого к цинковому электролиту, были измерены катодные потенциалы при электролизе разбавленного раствора сернокислой меди, содержащего 0,2 г/л меди. Измерения производились при комнатной температуре описанным выше методом. Полученная при этом поляризационная кривая рис. 5 показывает, что резкий сдвиг потенциалов от положительной величины до больших отрицательных значений, соответствующих области предельного тока, наступает уже при плотностях тока 0,02—0,05 А/дм². При плотностях тока 0,05 А/дм² и выше на катоде образуется черный губчатый осадок. При плотностях тока ниже 0,02 А/дм² осадки меди в этом растворе получались плотными и светлыми.

В соответствии с этим были проведены также наблюдения за изменением характера катодных осадков при электролизе цинкового электролита № 2 в присутствии 0,1 и 0,2 г/л меди при комнатной температуре и плотностях тока $D_к$ = 0,01; 0,02; 0,05 и 0,1 А/дм² на латунном и цинковом катодах. Эти опыты показали, что при плотностях тока ниже 0,02 А/дм² на обоих катодах в начале электролиза, в течение 3—5 мин., выделяется только одна медь в виде плотного розового и красного осадка. Затем цвет осадка постепенно меняется, начиная с краев катода, приобретая темносерую окраску, вследствие частичного выделения цинка, наряду с медью. Через 30—40 мин. сначала на краях, а затем по всей поверхности катода образуется сплошная тонкодисперсная губчатая масса черного цвета.

В электролите № 2, содержащем 0,1 г/л Cu, при $D_к = 0,01$ А/дм² элек-
лиз продолжался непрерывно 35 час. Губчатая форма осадка сохраня-
ь до конца электролиза. За это время было пропущено через электро-
(0,25 л) около 0,17 А-ч. Для полного выделения меди из раствора
содержании ее в ванне в 0,025 г требовалось примерно 0,022 А-ч,
составляет около 13% всего количества электричества, затраченного
электролизе. Однако к концу электролиза в растворе еще оставалось
и около 30% от первоначального количества. Анализ полученного
дка показал, что он содержит до 35% меди, включая и ту часть меди,
орая была выделена на катоде в виде плотного осадка в начале элек-
лиза. При дальнейшем элек-
лизе в той же ванне в тече-
около 30 час. был получен
чатый осадок цинка с содер-
нием меди около 8%.

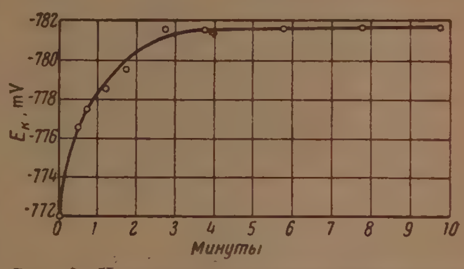


Рис. 6. Изменения потенциала цинкового катода со временем электролиза при плотности тока 0,02 А/дм² в электролите № 2 с добавкой меди 0.2 г/л Cu

Таким образом расчет и хи-
еский анализ показывают,
губчатый осадок на катоде
электролизе цинковых
ктролитов с примесью меди,
акже, очевидно, и других
ожительных металлов со-
ит в основном из цинка.

Переход компактного осад-
в губчатую форму здесь
кно объяснить тем, что по мере выделения на катоде меди концентра-
ее в прикатодном слое, и в первую очередь у краевых участков, где
тность тока выше, падает, вследствие чего разряд ионов меди проис-
ит на предельном токе. Как было показано ранее [6, 9], выделение
аллов на катоде при достижении предельного тока диффузии ионов
ольшинстве случаев (Cu, Zn, Ni, Fe, Co и др.) происходит в виде
чатого осадка. Так как по мере обеднения прикатодного слоя медью
енциал повышается, приближаясь к потенциалу выделения цинка,
наряду с выделением меди осаждается цинк в губчатой форме.

При плотности тока около 0,02 А/дм² губка образуется уже в самом
але электролиза. Измерения потенциалов при $D_к = 0,02$ А/дм², в за-
имости от времени электролиза (рис. 6), показывают, что в течение
вых 2—3 мин. они меняются от менее отрицательных к более отрица-
льным значениям, что объясняется относительным увеличением содер-
ния цинка в губчатом осадке.

При плотности тока выше 0,02 А/дм², вследствие разряда ионов на
дельном токе, образование губки на катоде происходит очень быстро,
ервый же момент электролиза. Также быстро образуется губка на ка-
е, если электролит содержит значительное количество солей электро-
ожительных металлов, как это было показано в опытах с погруже-
ем цинка в растворы с примесями меди, мышьяка и сурьмы. При этом
оисходит контактное вытеснение цинком электроположительного метал-
(наряду с выделением на предельном токе), который, вследствие боль-
й скорости процесса, выделяется на нем в губчатой форме. В связи
тим и электролитический осадок цинка растет на такой поверхности
же в губчатой форме. Разница в потенциалах между цинком и электро-
ожительными металлами (Cu, As, Sb) так велика, что этот процесс
отекает даже при загрузке предварительно оцинкованного катода под
ком.

Таким образом этими опытами было установлено, что губчатые осадки
катоде при электролизе слабокислых цинковых растворов, содержащих
имеси более электроположительных металлов, образуются как след-
ие разряда ионов последних на предельном токе, что нарушает нор-

мальный рост кристаллической решетки металла, так и вследствие ко-
нтактного вытеснения цинком электроположительного металла. Перв-
протекает главным образом при очень малых концентрациях электр-
положительных металлов, второе—преимущественно при повышенном
содержании в растворе. Однако в обоих случаях в большей или меньш-
степени одновременно друг друга действуют обе эти причины.

Некоторое замедленное действие электроположительных металлов
электролитах, содержащих сульфат алюминия и органическую добав-
(декстрин), объясняется, повидимому, снижением активности ионов эт-
металлов и пассивированием поверхности цинка, вследствие адсорбц-
органической добавки.

Это предположение согласуется также с тем, что катодная поляриз-
ция в электролитах № 3 и 2 выше, чем в электролите № 1, не имеющ-
добавки.

Снижение допустимой предельной концентрации электрополож-
тельных металлов с повышением температуры связано с повышением а-
тивности их ионов и поверхности цинка.

Тот факт, что мышьяк и сурьма оказывают влияние при значитель-
меньших концентрациях, чем медь, указывает также на более высок-
активность или окислительную (деполяризация) способность ионов эт-
металлов в данных условиях.

ВЫВОДЫ

1. Проведены исследования влияния солей металлов более электр-
положительных, чем цинк, на характер изменения его поверхности и
электродные потенциалы при электролизе и в отсутствие тока в цинков-
электролитах.

2. Показано, что в присутствии солей меди, сурьмы и мышьяка на п-
верхности цинка образуется губчатый осадок как при электролизе т-
и при погружении его в раствор без тока.

3. Минимальные концентрации примесей солей более электропол-
жительных металлов, при которых становится заметным образован-
губки на цинке, зависят от природы металла примеси, состава и темпер-
туры электролита.

Наибольшее влияние из трех металлов оказывает мышьяк, минимал-
ная концентрация которого (3—5 мг/л) при электроосаждении цинка (то-
щина слоя 10 μ, $t \sim 20°$, $D_k = 1$ А/дм²) примерно в 30 раз ниже конце-
трации меди (100—200 мг/л) и в 10 раз ниже концентрации сурьмы.

В цинковом электролите с добавками солей других металлов и орг-
анических веществ, повышающих катодную поляризацию, допустима
концентрация этих примесей немного увеличивается, а с повышение
температуры — уменьшается.

4. Показано, что при электроосаждении цинка из чистых электрол-
тов на катод с губчатой поверхностью губчатая форма осадка сохраняет-
тем продолжительнее, чем ниже катодная поляризация.

5. Электроосаждение цинка в присутствии солей меди, мышьяка
сурьмы в таких количествах, при которых на катоде образуется губк-
протекает при менее электроотрицательных потенциалах, причем на-
большее влияние на величину потенциала при комнатной температур-
оказывает мышьяк.

6. На основании результатов этих и ряда других опытов, проведе-
ных, главным образом, в электролите с примесью меди, можно сдела-
вывод, что основными причинами образования губки на катоде при электр-
осаждении цинка из кислых растворов с примесями электрополож-
тельных металлов, является разряд ионов этих металлов на предельно
токе и контактное вытеснение их цинком. Первое протекает преимущ-
ственно при очень малых концентрациях электроположительных мета-

ов, второе — при повышенном содержании их в растворе. При известных условиях действуют обе причины одновременно.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
4.XI.1954

ЛИТЕРАТУРА

Н. Т. Кудрявцев, Электрохимическое цинкование. Металлургиздат, 1944; В. И. Лайнер и Н. Т. Кудрявцев, Основы гальваностегии, т. 1, Металлургиздат, 1953.
W. Palmoev, A. Wejnarth, Zs. f. Elektrochem., 29. 557, 1923.
Ю. В. Баймаков, Электролиз в металлургии, Металлургиздат, т. I, 1939, стр. 301—303.
В. Г. Хомяков, В. П. Машовец и Л. Л. Кузьмин, Технология электрохимических производств, Госхимиздат 1949, стр. 471—472.
А. Г. Печерская и В. В. Стендер, Журн. прикл. химии, 23, 931, 1950; Журн. физ. химии, 24, 856, 1950.
Н. Т. Кудрявцев, Журн. физ. химии, 26, 270, 1952.
В. И. Лайнер и Н. Т. Кудрявцев, Основы гальваностегии, т. I, Металлургиздат, 1953, стр. 288.
G. Finch, H. Willman, L. Jank, Discuss. Farad. Soc., № 1, 144, 1947.
М. А. Лошкарев, А. Озеров и Н. Т. Кудрявцев. Журн. прикл. химии, 22, 298, 1949.

О НЕКОТОРЫХ ФОРМУЛАХ ПОТЕНЦИАЛОВ ИОНИЗАЦИИ АТОМНЫХ ИОНОВ

П. В. Немцев

В работе [1] мы установили функциональную зависимость потенци лов ионизации в виде формулы:

$$E_{z,n} = E_{n,n} + (E_{n+1,n} - E_{n,n})(z-n) + k_n(z-n-1)(z-n). \quad ($$

Здесь $E_{z,n}$ — потенциал ионизации, соответствующий атому с порядк вым номером z и порядковому номеру ионизированного электрона причем отсчет этих электронов ведется, начиная с ближайшего к ядр электрона; k_n — коэффициенты, постоянные для всех атомов при данном численные значения которых приведены в таблице.

Здесь мы хотим показать, что кроме этой закономерной связи п тенциалов ионизации существуют и другие связи, выражаемые други формулами.

Заметим, что если все $E_{z,n}$ представить в виде полуквадратной т блицы, где атомный номер z будет давать строки, а n — столбцы, кроме того, очевидно $z \geqslant n$, то формула (1) дает непосредственную свя приращений потенциалов ионизации с изменением атомного номера, т. связь потенциалов ионизации, расположенных по вертикали.

Установленная нами следующая эмпирическая формула:

$$E_{z+1,n+1} - E_{z,n} = (E_{n+1,n+1} - E_{n,n}) + [k'_n + \delta'_n(z-n-1)](z-n), \quad ($$

даст связь потенциалов ионизации, как непосредственно видно из фо мулы, расположенных уже вдоль диагоналей таблицы $E_{z,n}$ параллельн главной диагонали. Здесь k'_n — коэффициенты и δ'_n — поправки к нем причем при данном n они остаются одними и теми же для всех атомо Численные значения k'_n и δ'_n приведены ниже в таблице.

Пользуясь этой формулой, можно также заранее вычислять поте циалы ионизации, экспериментально не наблюденные, и тем самы контролировать вычисление по первой формуле. Укажем еще на с ществование двух формул:

$$E_{z-1,n+1} - E_{z,n} = E_{n+1,n+1} - F_{n+2,n} - [k''_n - \delta''_n(z-n-3)](z-n-2); ($$

$$E_{z,n+1} - E_{z,n} = E_{n+1,n+1} - E_{n+1,n} - [k'''_n - \delta'''_n(z-n-2)](z-n-1). ($$

Здесь k''_n, k'''_n, δ''_n, δ'''_n — коэффициенты, аналогичные k'_n и δ'_n, также пр веденным в таблице.

Первая из этих формул [формула (3)] дает связь потенциалов ион зации по диагоналям таблицы $E_{z,n}$, ортогональным к главной диагонал вторая — по горизонталям. Те связи потенциалов ионзации, о которь мы говорили при приведении соответствующих формул, можно предст вить в виде следующих четырех простых схем.

риведем вычисление потенциалов ионизации и сравним полученные с экспериментальными данными. Так, например, по формулам (4) потенциал ионизации для 16-го электрона Sc_{21} будет

$$E_{21,16} = 114{,}19;\ 114{,}19;\ 114{,}196;\ 114{,}1,$$

таблице экспериментальных данных

$$E_{21,16} = 114{,}2.$$

формуле (3) для неона и 6-го электрона

$$E_{10,6} = 127{,}05;$$

таблице

$$E_{10,6} = 127{,}0.$$

формуле (4), вычисляя E для атома Cr_{24} и 18-го электрона, получим

$$E_{24,18} = 167{,}57;$$

блице же

$$E_{24,18} = 167{,}6.$$

мы видим из приведенных примеров, теоретические вычисления хорошее совпадение с экспериментом, и таким образом все эти до-тельно приведенные формулы позволяют контролировать и уточ-вычисления $E_{z,n}$, полученные исходя из формулы (1).

ак и раньше [1], заметим, что для $n = 19—28$, $37—45$, 78 формулы (4) требуют некоторой поправки.

метим, что все значения потенциалов ионизации атомов можно атривать как величины различных основных уровней энергии с отрицательными знаками, если примем за нуль шкалы энер-тома с одним удаленным валентным электроном, т. е.

$$E_{z,n} = -13{,}547 \frac{T_{z,n}}{R} \text{ eV } [2].$$

R — постоянная Ридберга и $T_{z,n}$ — терм.

n	k′	δ′	k″	δ″	k‴	δ‴	k
1	10,18	0	44	0	16,93	0	13,54
2	—38,07	—10,12	92,15	—10,15	65,05	—10,14	13,538
3	2,94	0,03	10,71	0,026	3,89	0,029	3, 12
4	0,31	0,107	13,45	0,095	6,56	0,098	3,44
5	2,17	0,0442	11,97	0,046	4,91	0,041	3,541
6	2,07	0,0525	12,26	0,045	5,15	0,05	3,59
7	0,90	0,025	13,66	0,03	6,41	0,02	3,639
8	2,07	0,0525	12,59	0,0487	5,28	0,048	3,671
9	1,97	0,045	12,92	0,0525	5,45	0,045	3,721
10	—15,17	—2,1525	30,5	—2,09	22,74	—2,140	3,772
11	1,21	0,025	5,27	0,021	2,03	0,023	1,62
12	—0,87	0,0805	7,4	0,075	4,15	0,085	1,64
13	1,26	0,045	5,63	0,041	2,18	0,038	1,72
14	1,21	0,0325	5,79	0,0237	2,32	0,032	1,762
15	0,61	0,032	6,6	0,0373	2,99	0,029	1,799
16	1,2	0,0375	6,13	0,0412	2,46	0,046	1,831
17	1,14	0,0465	6,33	0,0532	2,59	0,039	1,869
18	—4,77	0,123	12,4	0,125	8,65	0,135	1,911
19	0,50	0,05	7,71	0,05	3,60	0,06	2,04
20	0,69	0,025	7,77	0,046	3,4	0,02	2,091
21	0,50	0,0333	7,9	0,037	3,7	0,04	2,1
22	0,57	0,053	8,04	0,0565	3,72	0,0525	2,15
23	—0,37	—0,023	9,11	—0,03	4,74	—0,026	2,195
24	0,68	0,032	8,03	0,045	3,64	0,03	2,16
25	0,58	0,052	8,25	0,058	3,78	0,035	2,2
26	0,60	0,04	8,35	0,025	3,93	0,035	2,25
27	0,62	0,033	8,5	0,033	4,0	0,044	2,3
28	—7,05	—1,205	16,38	—1,203	11,68	—1,202	2,325
29	0,65	0,03	3,83	0,016	1,6	0,02	1,115
30	—1,04	0,0533	5,59	0,0487	3,31	0,051	1,137
31	0,80	0,027	4,13	0,04	1,57	0,027	1,187
32	0,74	0,03	4,14	0,0425	1,71	0,0301	1,2212
33	0,2	0,0125	4,78	0,01	2,31	0,021	1,2511
34	0,74	0,038	4,33	0,041	1,78	0,038	1,26
35	0,8	0,03	4,36	0,026	1,74	0,03	1,3
36	—4,2	0,055	9,5	0,052	6,82	0,04	1,321
37	0,69	0,031	4,81	0,031	2,14	0,038	1,35
38	0,97	0,035	4,53	0,02	1,78	0,035	1,385
39	0,04	0,05	5,26	0,045	2,81	0,05	1,425
40	0,65	0,045	5,23	0,038	2,33	0,0537	1,475
41	—0,16	—0,014	6,17	—0,021	3,17	—0,0162	1,515
42	0,72	0,028	5,24	0,033	2,28	0,035	1,5
43	0,56	0,054	5,54	0,0565	2,45	0,0437	1,525
44	0,65	0,035	5,66	0,0433	2,5	0,0375	1,59
45	0,55	0,0291	6,01	0,0387	2,74	0,034	1,625
46	—3,98	—0,735	10,58	—0,74	7,28	—0,742	1,65
47	0,60	0,025	3,05	0,025	1,23	0,023	0,912
48	—1,02	—0,0067	4,77	—0,0163	2,89	—0,011	0,937
49	0,67	0,0275	3,04	0,03	1,19	0,024	0,928
50	0,61	0,0325	3,23	0,0314	1,21	0,021	0,958
51	0,14	0,005	3,84	0,011	1,85	0,008	0,995
52	0,55	0,02	3,46	0,02	1,46	0,016	1,0
53	0,59	0,0251	3,52	0,02	1,45	0,0187	1,0205
54	—5,19	0,88	9,35	0,88	7,20	0,99	1,04
55							2,025
78	1,69	0,395	6,72	0,362	4,24	0,37	1,26
79	0,53	0,032	2,95	0,04	1,20	0,037	0,88
80	—1,05	—0,075			2,85	—0,075	0,925
81							0,885

Устанавливая функциональную зависимость потенциалов ионизации атомов, мы тем самым устанавливаем функциональную зависимость различных основных уровней энергии внутри атомов.

В заключение приведем таблицу всех коэффициентов k и δ, встречающихся во всех четырех приведенных выше формулах.

ВЫВОДЫ

Указано на существование некоторых эмпирических формул, при по-
и которых можно предвычислять все потенциалы ионизации атомных
в.

ти формулы, являясь независимыми, дают возможность проверки
ильности получения величин потенциалов ионизации.

Поступила
5.XI.1954

ЛИТЕРАТУРА

В. Немцев, Журн. физ. химии, 29, 1031, 1955.
А. Блохин, Физика рентгеновских лучей, ГТТЛ, Москва, 1953.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРУКТУРА ДИБОРАНА

Л. М. Свердлов и И. Н. Зайцева

Проблема структуры диборана B_2H_6 — простейшего из бороводородов — в течение долгого времени привлекает к себе внимание многих исследователей. Особенность молекулы диборана заключается в том, что имеющиеся в нем 12 валентных электронов должны обеспечить больше шести связей. Различными авторами было предложено несколько моделей диборана. Первоначально многие авторы приписывали диборану этаноподобную структуру H_3BBH_3 (I). Б. В. Некрасовым [1] была предложена этиленоподобная структура диборана (II):

H H H
B B
H H H

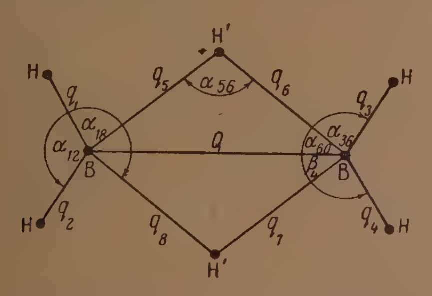
два соединенных по ребру тетраэдра). Ряд других авторов [2, 3] также предложили этиленоподобную модель диборана, в которой атомы располагаются несколько иначе: два атома бора и четыре атома водорода находятся в одной плоскости, а остальные два атома водорода расположены на линии, перпендикулярной к этой плоскости и проходящей через середину линии B — B на равных расстояниях от этой плоскости (этиленоподобная модель диборана с двумя равноценными водородными мостиками II). Ответ на вопрос — какая из этих моделей правильна, должен дать опыт.

Первоначально, электронографический анализ не позволил сделать однозначный выбор в пользу какой-либо одной модели, поскольку теоретические кривые интенсивности, рассчитанные для моделей I и II, одинаково удовлетворительно совпадали с опытной кривой [2, 3]. Позднее Хедберг и Шомакер [4], произведя новое электронографическое исследование диборана, интерпретировали свои результаты на основе модели II. Многие авторы исследовали колебательные спектры диборана, попытавшись интерпретировать полученные спектры с точки зрения той или иной модели. Ряд авторов [5] интерпретировали колебательные спектры, исходя из этаноподобной модели. Однако такая интерпретация наталкивается на большие трудности: в комбинационном спектре $B_2^{11}H_6$ имеются две очень интенсивные поляризованные линии 2524 и 2104 $см^{-1}$, которые должны соответствовать полносимметричным колебаниям B — H в этаноподобной модели (симметрия D_{3d} или D_{3h}) должно быть одно такое колебание. Кроме того, исследование вращательной структуры инфракрасных спектров поглощения диборана показало [6], что эта молекула должна быть асимметричным волчком, в то время как этаноподобной структуре соответствует модель симметричного волчка. Исследование колебательных спектров инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния указывает на то, что в молекуле имеется центр симметрии. Это обстоятельство ограничивает число возможных моделей, оставляя лишь плоскую и неплоскую модель диборана с двумя водородными мостиками. Анализ тонкой структуры одной из инфракрасных полос диборана с центром у 368 $см^{-1}$ (эта линия соответствует неплоскому колебанию кольца B<H,H>B) позволяет [6] исключить модель диборана, в

рой все атомы лежат в одной плоскости. В последние годы боль-ство авторов [6, 7] интерпретируют колебательные спектры, исходя модели II (симметрия V_h). Наиболее полная интерпретация была предена в работе [7] на основе анализа типа полос, интенсивностей, сте поляризации спектров инфракрасного поглощения и комбинацион- рассеяния молекул $B_2^{10}H_6$, $B_2^{10}D_6$, $B_2^{10}H_6$. Для того чтобы окончательно вердить эту интерпретацию (см. табл. 3), необходим, очевидно, теоретиий расчет частот нормальных колебаний диборана, исходя из модели II. ой теоретический расчет на основе этой модели ранее уже произвося [8]. Однако его нельзя признать удовлетворительным. Во-первых, ры исходили из примитивной валентно-силовой модели, учитывая ько диагональные силовые коэффициенты в матрице потенциальной ргии. Во-вторых, авторы допустили грубую ошибку, считая, что од из колебаний (неплоскому колебанию кольца) в функции потенльной энергии соответствует член, пропорциональный четвертой сте смещений координат, а не квадратичный член. В-третьих, авторы равильно интерпретировали известные в то время колебательные ктры диборана.

РАСЧЕТ ЧАСТОТ И СИЛОВЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ

Расчет частот нормальных колебаний и постоянных потенциальной ргии диборана производился нами по методике М. А. Ельяшевича [9].



Колебательные координаты диборана

лучае диборана имеется 18 нормальных колебаний. Для расчета были раны 29 колебательных координат — изменения длин связей и вели- углов (обозначения см. рисунок):

$$(i=1-4),\ q_j\,(j=5-8),\ Q,\ \alpha_{12},\ \alpha_{34},\ \beta_i\,(i=1-4),\ \alpha_{jQ}\,(j=5-8),$$

$$\alpha_{56},\ \alpha_{78},\ \alpha_{ij}\,(i=1,\ 2,\ j=5,\ 8;\ i=3,\ 4,\ j=6,\ 7).$$

тывая симметрию диборана, введем координаты симметрии. Имеются ебания следующих типов симметрии:

$$\Gamma = 4A_g + A_u + 2B_{1g} + 2B_{1u} + 2B_{2g} + 3B_{2u} + B_{3g} + 3B_{3u}.$$

ведем координаты симметрии для типов симметрии A_g, A_u и B_{3g}:

$$q^{A_g} = \frac{1}{2}(q_1, + q_2 + q_3 + q_4),\ q'^{A_g} = \frac{1}{2}(q_5 + q_6 + q_7 + q_8),\ \ Q^{A_g};$$

$$\alpha_1^{A_g} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_{12} + \alpha_{34}),\ \alpha_{2Q}^{A_g} = \frac{1}{2}(\alpha_{5Q} + \alpha_{6Q} + \alpha_{7Q} + \alpha_{8Q});$$

$$\alpha_3^{A_g} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_{56} + \alpha_{78}), \;\; \beta^{A_g} = \frac{1}{2}(\beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \beta_4);$$

$$\alpha_4^{A_g} = \frac{1}{2\sqrt{2}}(\alpha_{15} + \alpha_{18} + \alpha_{25} + \alpha_{36} + \alpha_{47} + \alpha_{46} + \alpha_{37} + \alpha_{28});$$

$$\alpha_4^{A_u} = \frac{1}{2\sqrt{2}}(\alpha_{15} - \alpha_{18} - \alpha_{25} - \alpha_{36} - \alpha_{47} + \alpha_{46} + \alpha_{37} + \alpha_{28});$$

$$\alpha_4^{B_{3g}} = \frac{1}{2\sqrt{2}}(\alpha_{15} - \alpha_{18} - \alpha_{25} + \alpha_{36} + \alpha_{47} - \alpha_{46} - \alpha_{37} + \alpha_{28}).$$

Между координатами симметрии имеются следующие 11 дополнительны соотношений:

1) $\alpha_1^{A_g} + \beta^{A_g}\sqrt{2} = 0;$

2) $Q^{A_g}\sigma_1 \operatorname{cosec}\frac{\theta_1}{2}\sqrt{2} - q'^{A_g}\sigma_1 \operatorname{ctg}\frac{\theta_1}{2}\sqrt{2} - \alpha_3^{A_g} = 0;$

3) $Q^{A_g}\sigma_1 \operatorname{cosec}\frac{\theta_1}{2} - q'^{A_g}\operatorname{ctg}\frac{\theta_1}{2}\alpha_1 + \alpha_{2Q}^{A_g} = 0;$

4) $Q^{A_g}\sigma_1 \operatorname{ctg}\Phi \sec\frac{\theta_1}{2}\sqrt{2} - q'^{A_g}\operatorname{ctg}\Phi\sigma_1\sqrt{2} - \alpha_1^{A_g}\operatorname{ctg}\Phi \operatorname{tg}\frac{\theta}{2} + \alpha_4^{A_g} = 0;$

5) $\alpha_4^{B_{1g}} - \dfrac{\cos\frac{\theta_1}{2}\sin\frac{\theta}{2}}{\sin\Phi}\sqrt{2}\,\beta^{B_{1g}} = 0;$

6) $q'^{B_{2g}}\sigma_1 \operatorname{tg}\frac{\theta_1}{2} + \alpha_{2Q}^{B_{2g}} = 0;$ (

7) $q'^{B_{1u}}\sigma_1 \operatorname{ctg}\frac{\theta_1}{2} - \alpha_{2Q}^{B_{1u}} = 0;$

8) $q'^{B_{1u}}\sigma_1 \operatorname{ctg}\frac{\theta_1}{2}\sqrt{2} + \alpha_3^{B_{1u}} = 0;$

9) $\alpha_1^{B_{3u}} + \beta^{B_{3u}}\sqrt{2} = 0;$

10) $q'^{B_{3u}}\sigma_1 \operatorname{tg}\frac{\theta_1}{2} + \alpha_{2Q}^{B_{3u}} = 0;$

11) $q'^{B_{3u}}\operatorname{ctg}\Phi \operatorname{tg}^2\frac{\theta_1}{2}\sigma_1\sqrt{2} - \operatorname{ctg}\Phi \operatorname{tg}\frac{\theta}{2}\alpha_1^{B_{3u}} + \alpha_4^{B_{3u}} = 0.$

При расчете кинематических коэффициентов были использованы след ющие геометрические параметры [4]: s (B — H) = 1,18 Å; s_1 (B—H′) = 1,33 ∠ HBH = θ = 120°, ∠ H′BH′ = θ_1 = 97°. Ангармоничность учитывала введением «спектроскопических масс» для водорода и дейтерия.

Потенциальная функция диборана характеризуется 87 силовы коэффициентами, которые образуют 33 линейно независимых комбинаци Для определения этих 33 постоянных имеется 49 наблюденных часто

Переходя к координатам симметрии и учитывая дополнительные ус вия (1), нетрудно получить симметризованные матрицы кинематическ (табл. 1) и силовых коэффициентов, перемножая которые получим ве вые уравнения диборана и его изотопозамещенных $B_2^{11}H_6$, $B_2^{10}H_6$ и B_2^{10} Используя отнесение частот, данное в работе [7], мы по методу вариац постоянных произвели расчет силовых коэффициентов диборана (табл. С этой системой силовых коэффициентов были получены вековые ур нения в численном виде. Корни этих уравнений вычислялись по мето итерации Л. С. Маянца [10].

Таблица 1

Симметризованные матрицы кинематических коэффициентов диборана

q	q'	α_1	Q
$\varepsilon_H + \varepsilon_B(1+\cos\theta)$	$2\varepsilon_B\cos\Phi$	$-\sqrt{2}\,\varepsilon_B\sigma\sin\theta$	$-2\varepsilon_B\cos\frac{\theta}{2}$
$2\varepsilon_B\cos\Phi$	$\varepsilon_B(1+\cos\theta_1)+ \varepsilon_{H'}(1-\cos\theta_1)$	$2\sqrt{2}\varepsilon_B\sigma\sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta_1}{2}$	$2\varepsilon_B\cos\frac{\theta_1}{2}$
$-\sqrt{2}\,\varepsilon_B\sigma\sin\theta$	$2\sqrt{2}\,\varepsilon_B\sigma\sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta_1}{2}$	$2\sigma^2[\varepsilon_H+\varepsilon_B(1-\cos\theta)]$	$2\sqrt{2}\,\varepsilon_B\sigma\sin\frac{\theta}{2}$
$-2\varepsilon_B\cos\frac{\theta}{2}$	$2\varepsilon_B\cos\frac{\theta_1}{2}$	$2\sqrt{2}\,\varepsilon_B\sigma\sin\frac{\theta}{2}$	$2\varepsilon_B$

q	β	α_4
$\varepsilon_H + \varepsilon_B(1-\cos\theta)$	$-\varepsilon_B\sigma\sin\theta$	$\sqrt{2}\varepsilon_B(\sigma\cos\Phi-\sigma_1)\frac{1+\cos\theta}{\sin\Phi}$
$-\varepsilon_B\sigma\sin\theta$	$\sigma^2[\varepsilon_H+\varepsilon_B(1+\cos\theta)]$	$\frac{\sqrt{2}}{\sin\Phi}\{\varepsilon_B\sigma\sigma_1\sin\theta + \sigma^2\sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta_1}{2}\times [\varepsilon_H+\varepsilon_B(1+\cos\theta)]\}$
$\sqrt{2}\,\varepsilon_B(\sigma\cos\Phi-\sigma_1)\times\frac{1-\cos\theta}{\sin\Phi}$	$\frac{\sqrt{2}}{\sin\Phi}\{\varepsilon_B\sigma\sigma_1\sin\theta + \sigma^2\sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta_1}{2}\times[\varepsilon_H+\varepsilon_B(1+\cos\theta)]\}$	$\frac{2(1-\cos\theta)}{\sin^2\Phi}[\varepsilon_B(\sigma\cos\Phi-\sigma_1)^2+\varepsilon_{H'}\sigma_1^2] + \varepsilon_H\sigma^2\left(1+\frac{\cos\theta_1-\cos^2\Phi}{\sin^2\Phi}\right)$

q	q'	α_1
$\varepsilon_H+\varepsilon_B(1+\cos\theta)$	$2\varepsilon_B\cos\Phi$	$-\sqrt{2}\,\varepsilon_B\sigma\sin\theta$
$2\varepsilon_B\cos\Phi$	$(\varepsilon_{H'}+\varepsilon_B)(1+\cos\theta_1)$	$2\sqrt{2}\,\varepsilon_B\sigma\sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta_1}{2}$
$-\sqrt{2}\,\varepsilon_B\sigma\sin\theta$	$2\sqrt{2}\,\varepsilon_B\sigma\sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta_1}{2}$	$2\sigma^2[\varepsilon_H+\varepsilon_B(1-\cos\theta)]$

q	α_4
$\varepsilon_H+\varepsilon_B(1-\cos\theta)$	$\frac{\sqrt{2}(1-\cos\theta)}{\sin\Phi}\varepsilon_B(\sigma\cos\Phi-\sigma_1)$
$\frac{\sqrt{2}(1-\cos\theta)}{\sin\Phi}\varepsilon_B(\sigma\cos\Phi-\sigma_1)$	$\frac{2(1-\cos\theta)}{\sin^2\Phi}\varepsilon_B(\sigma_1-\sigma\cos\Phi)^2 + \varepsilon_H\sigma^2\left(1+\frac{\cos\theta_1-\cos^2\Phi}{\sin^2\Phi}\right)$

Таблица 1 (*продолжение*)

B_{1g}	q'	α_4
q'	$(\varepsilon_{H'} - \varepsilon_B)(1 - \cos\theta_1)$	$\sqrt{2}\,\frac{1-\cos\theta_1}{\sin\Phi}\,[(\varepsilon_{H'} + \varepsilon_B)\,\sigma_1 \cos\Phi - \varepsilon_B$
α_4	$\sqrt{2}\,\frac{1-\cos\theta_1}{\sin\Phi} \times$ $\times[(\varepsilon_{H'} + \varepsilon_B)\,\sigma_1\cos\Phi - \varepsilon_B\sigma]$	$\frac{1-\cos\theta_1}{\sin^2\Phi}\,\{2\varepsilon_B(\sigma - \sigma_1\cos\Phi)^2 + \varepsilon_H\sigma^2 +$ $+ 2\varepsilon_{H'}\sigma_1^2\cos^2\Phi\}$

B_{2g}	q'	α_4
q'	$\varepsilon_{H'}(1 + \cos\theta_1) + \varepsilon_B(1 - \cos\theta_1)$	$-\sqrt{2}\,\frac{1-\cos\theta_1}{\sin\Phi} \times$ $\times[\varepsilon_{H'}\sigma_1\cos\Phi + \varepsilon_B(\sigma - \sigma_1\cos\Phi)]$
α_4	$-\sqrt{2}\,\frac{1-\cos\theta_1}{\sin\Phi} \times$ $\times[\varepsilon_{H'}\sigma_1\cos\Phi + \varepsilon_B(\sigma - \sigma_1\cos\Phi)]$	$\frac{1-\cos\theta_1}{\sin^2\Phi}\left[\varepsilon_H\sigma^2 + \frac{1}{2}\varepsilon_{H'}\sigma_1^2(1 - \cos\theta_1)\right.$ $\left.\times(1 + \cos\theta) + 2\varepsilon_B(\sigma - \sigma_1\cos\Phi)^2\right]$

A_u	$(\alpha_4\alpha_4)\ \varepsilon_H\sigma^2\,\frac{1-\cos\theta_1}{\sin^2\Phi}$
B_{3g}	$(\alpha_4\alpha_4)\ \varepsilon_H\sigma^2\,\frac{1-\cos\theta_1}{\sin^2\Phi} + 2\varepsilon_{H'}\sigma_1^2\,\frac{1-\cos\theta}{\sin^2\Phi}$

Обозначения: $\varepsilon_i = \frac{m_H}{m_i}$; $\sigma = \frac{s(C-H)}{s(B-H)}$; $\sigma_1 = \frac{s(C-H)}{s_1(B-H)}$; $\theta = \angle HBH$; $\theta_1 = \angle H'BH'$; $\Phi = \angle HBH'$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты расчета представлены в табл. 3, в которой для всех ча стот указан род координат. Совпадение между вычисленными и наблю денными частотами очень хорошее — средняя ошибка составляет 6 см⁻¹ максимальная ошибка равна 28 $см^{-1}$. Отсюда можно сделать вывод, ч интерпретация колебательных спектров произведена правильно, а следо вательно, верна этиленоподобная модель диборана с двумя равноценным водородными мостиками, на основе которой была произведена интерпр тация и расчет частот нормальных колебаний диборана. В пользу это модели свидетельствует также то, что небольшое изменение геометрич ских параметров мало влияет на результаты расчета. Мы провели ещ два варианта расчета: 1) используя данные Белла [8] $s(B-H) = 1{,}18$ $s_1(B-H') = 1{,}39$ Å, $\angle HBH = 120°$, $\angle H'BH' = 100°$, и 2) $s(B-H)$ $= 1{,}18$ Å; $s_1(B-H') = 1{,}39$ Å, $\angle HBH = \angle H'BH' = 109°28'$. В обо случаях было получено такое же хорошее совпадение вычисленных наблюденных частот, причем силовые коэффициенты в этих варианта сравнительно мало отличаются от системы силовых коэффициент табл. 2.

Приведенные в табл. 2 численные значения силовых коэффициенто соответствующих координатам симметрии, являются (вследствие налич дополнительных соотношений между координатами) весьма сложны комбинациями 87 силовых коэффициентов для естественных координа

Таблица 2

Симметризованные матрицы силовых коэффициентов диборана*

	q	q'	α_1	Q	B_{3u}	q	q'	α_1
	6,07	0,09	0,15	0,2	q	6,12	0,25	0,15
	0,09	3,64	—0,2	—0,35	q'	0,25	2,72	—0,2
	0,15	—0,2	0,77	—0,38	α_1	0,15	—0,2	0,72
	0,2	—0,35	—0,38	4				

u	q	β	α_4	B_{1u}	q'	α_3
	5,92	0	0	q'	3,19	0,37
	0	1,02	—0,025	α_4	0,37	0,724
4	0	—0,025	0,056			

	q'	α_4	B_{1g}	q	α_4	A_u	α_4	B_{3g}	α_4
	2,8	0,19	q	5,76	0	α_4	0,639	α_4	0,31
	0,19	0,744	α_4	0	0,85				

В единицах 10^6 см$^{-2}$

Таблица 3

нтерпретация колебательных спекторов диборана и его изотопозамещенных (в см$^{-1}$)

Коорд.	Симм.	$B_2^{11}H_6$		$B_2^{10}H_6$		$B_2^{10}D_6$		$B_2^{10}D_2H_4$	$B_2^{10}H_2D_4$
		набл.	выч.	набл.	выч.	набл.	выч.	выч.	выч.
(B — H)	A_g	2524	2518		2525	1860	1867	2524	1839
(B — H′)	A_g	2104	2076		2080	1511	1527	1546	2091
x_1 (HBH)	A_g	1180	1181		1189	929	934	1188	951
(B — B)	A_g	794	788	820	816	726	701	787	712
₁ (HBH′)	A_u	829	829	829	829	592	593	829	593
(B — H′)	B_{2g}	1747	1744		1747	1273	1279	1298	1732
₁ (HBH′)	B_{2g}	1035	1032	1044	1051	870	871	1050	875
(B — H′)	B_{2u}	2612	2609	2625	2626	1999	2003	2626	2006
3 (BBH)	B_{2u}	950	955		956	705	696	956	697
₁ (HBH)′	B_{2u}	368	366	368	367	262	269	273	363
(B — H)	B_{1g}	2591	2582		2601	1980	2000	2601	2000
₁ (HBH′)	B_{1g}	920	917	930	930	740	746	930	747
(B — H′)	B_{1u}	1915	1924	1920	1932	1465	1450	1451	1932
₁ (HBH′)	B_{1u}	973	958	977	965	728	731	954	742
₁ (HBH′)	B_{3g}	1012	1015		1015	730	726	831	932
(B — H)	B_{3u}	2525	2526	2528	2531	1845	1852	2531	1852
(B — H′)	B_{3u}	1602	1607	1606	1612	1205	1194	1199	1607
x_1 (HBH)	B_{3u}	1177	1170	1181	1177	881	883	1176	888

Таблица 4

Коэффициенты влияния диборана *

Обобщ. силы	Обобщенные силы							
	$f(q_1)$	$f(q_5)$	$f(Q)$	$f(\beta_1)$	$f(\alpha_{12})$	$f(\alpha_{15})$	$f(\alpha_{56})$	$f(\alpha_{5Q})$
$f(q_1)$	0,169	—0,007	—0,006	0,014	—0,028	0,006	—0,004	0,00
$f(q_2)$	—0,003	—0,007	—0,006	0,014	—0,028	0,006	—0,004	0,00
$f(q_3)$	—0,001	0,003	—0,006	0	0	0,001	—0,004	—0,00
$f(q_4)$	0,002	0,003	—0,006	0	0	0,001	—0,004	—0,00
$f(q_5)$	—0,007	0,339	0,017	—0,36	0,071	—0,05	—0,204	—0,06
$f(q_6)$	0,003	—0,031	0,017	0,003	—0,006	—0,063	—0,204	0,27
$f(q_7)$	0,003	—0,016	0,017	0,003	—0,006	—0,036	0,037	—0,01
$f(q_8)$	—0,007	—0,009	0,267	—0,036	0,071	0,043	0,037	—0,02
$f(Q)$	—0,006	0,017	—0,051	—0,051	0,101	0,022	0,267	—0,13
$f(\beta_1)$	0,014	—0,036	—0,051	—0,999	—0,707	0,522	—0,032	0,03
$f(\beta_2)$	0,014	—0,036	—0,051	—0,292	—0,707	—0,118	—0,032	0,03
$f(\beta_3)$	0	0,003	—0,051	—0,153	0,007	—0,165	—0,032	—0,00
$f(\beta_4)$	0	0,003	—0,051	0,147	0,007	0,162	—0,032	—0,00
$f(\alpha_{12})$	—0,028	0,071	0,101	—0,707	1,414	—0,404	0,054	—0,0
$f(\alpha_{34})$	0	—0,006	0,101	0,007	—0,013	0,003	0,054	0,0
$f(\alpha_{15})$	0,006	—0,05	0,022	0,522	—0,404	3,505	0,106	—0,05
$f(\alpha_{18})$	0,006	0,043	0,022	0,522	—0,404	1,594	0,019	—0,0
$f(\alpha_{25})$	0,006	—0,05	0,022	—0,118	—0,404	—2,652	0,106	—0,0
$f(\alpha_{28})$	0,006	0,043	0,022	—0,118	—0,404	—2,163	0,019	—0,0
$f(\alpha_{36})$	0,001	—0,063	0,022	—0,165	0,003	2,186	0,106	—0,0
$f(\alpha_{37})$	0,001	—0,036	0,022	—0,165	0,003	1,746	0,019	0,02
$f(\alpha_{46})$	0,001	—0,063	0,022	0,162	0,003	—2,302	0,106	—0,0
$f(\alpha_{47})$	0,001	—0,036	0,022	0,162	0,003	—1,912	0,019	0,02
$f(\alpha_{56})$	—0,004	—0,204	0,267	—0,032	0,064	0,106	0,587	—0,2
$f(\alpha_{78})$	—0,004	0,037	0,267	—0,032	0,064	0,019	0,238	—0,1
$f(\alpha_{5Q})$	0,006	—0,069	—0,134	0,034	—0,067	—0,059	—0,294	0,30
$f(\alpha_{6Q})$	—0,002	0,273	—0,134	—0,002	0,004	—0,047	—0,294	—0,01
$f(\alpha_{7Q})$	—0,002	—0,015	—0,134	—0,002	0,004	0,027	—0,119	0,05
$f(\alpha_{8Q})$	0,006	—0,022	—0,134	0,034	—0,067	—0,046	—0,119	0,06

* В единицах 10^{-6} см².

Поэтому последние не могут быть определены, за исключением силовы коэффициентов, характеризующих взаимодействие внешних связей В — Н между собой: k_{q_1} (В — Н) $= 5{,}97$; $h_{12} = 0{,}13$; $h_{13} = 0{,}03$; $h_{14} = -0{,}0$ (в единицах 10^6 см$^{-2}$). Кроме силовых коэффициентов был произведе также расчет системы коэффициентов влияния k_{ij}^{-1} диборана, да ющих более полную характеристику силового поля молекулы, и ин вариантных к преобразованию координат [10], 33 линейно незави симых коэффициентов влияния были определены по обычной методике пе рехода к обратным матрицам; остальные коэффициенты мы вычислил учитывая, что коэффициенты влияния подчинены тем же дополнител ным условиям (1), что и сами колебательные координаты симметри Полученная система коэффициентов влияния помещена в табл. 4.

Рассмотрение коэффициентов влияния позволяет сделать следующие вы воды об особенностях силового поля диборана: 1) прочность внешне связи В — Н в два раза больше прочности внутренней связи В — Н Это находится в хорошем согласии с увеличением длины внутренне связи В — Н′ (1,33 Å) по сравнению с длиной внешней связи В — Н (1,18 Å Сравнение коэффициентов влияния связи В — Н в диборане и в молек ле $B^{11}H$ показывает увеличение прочности связи В — Н в диборане на 25 (длина связи $B^{11}H$ равна 1,23 Å) [11]; 2) обращает на себя вниман малая прочность угла НВН′ и очень сильное взаимодействие этих типо

ов; 3) сравнение коэффициентов влияния k_Q^{-1} (BB) в диборане и в мо-уле B_2^{11} показывает уменьшение прочности связи B — B в диборане ~40%, в согласии с увеличением длины связи B — B с 1,59 Å в B_2^{11} 1,77 Å в диборане; 4) обращает внимание сравнительно большая проч-ть углов H′BB и BH′B.

Используя найденную систему силовых постоянных были вычис-ы также частоты колебаний частично дейтерированных диборанов $B^{10}D_2B^{10}H_2$ и $D_2B^{10}H_2B^{10}D_2$, колебательные спектры которых еще не следованы. Предсказанные частоты приведены в табл. 3.

ВЫВОДЫ

1. По методу итерации Л. С. Маянца рассчитаны частоты и формы мальных колебаний диборана и его изотопозамещенных. Получено ошее совпадение вычисленных и наблюденных значений частот.

2. Показано, что верна неплоская этиленоподобная модель диборана вумя равноценными водородными мостиками [2], на основе которой ла произведена интерпретация и расчет частот колебаний диборана.

3. Произведен расчет постоянных потенциальной энергии (силовых ффициентов и коэффициентов влияния) диборана и выяснены осо-нности силового поля молекулы.

4. Показана ошибочность расчета частот и силовых коэффициентов борана, произведенного в работе [8].

Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила 15.XI.1954

ЛИТЕРАТУРА

Б. В. Некрасов, Журн. общ. химии, 10, 1021, 1940.
Я. Сыркин и М. Дяткина, Журн. физ. химии, 15, 459, 1941.
Я. Сыркин и М. Дяткина, ДАН, 35, 200, 1942; H. Lounguet-Higgins, R. Bell, Journ. Chem. Soc., 250, 1943.
K. Hedberg a. V. Schomaker, Journ. Amer. Chem. Soc., 73, 1482, 1951.
T. Anderson, A. Burg, Journ. Chem. Phys., 6, 586, 1938, F. Stitt, Journ. Chem. Phys., 9, 780, 1941.
W. Anderson a. E. Barker, Journ. Chem. Phys., 18, 698, 1950; W. Price, Journ. Chem. Phys., 16, 894, 1948.
R. Lord a. E. Nielsen, Journ. Chem., Soc., 19, 1, 1951.
R. Bell a. H. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc., A183, 357, 1945,
М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. I, ГТТЛ, М., 1949.
Л. С. Маянц, Труды ФИАН, 5, 63, 1950.
Г. Герцбер, Спектры и строение двухатомных молекул, ГИИЛ, М., 1949.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ 3,5-ДИХЛОР-4-НИТРОАНИЛИНА

Г. С. Жданов и Г. А. Гольдер

На основании исследования структуры пикрилхлорида нами был установлена [1] зависимость длины связи C — N от угла поворота нитро группы относительно плоскости бензольного кольца. Это изменение дли ны связи является следствием различной степени взаимодействия π-элек тронов бензольного ядра и нитрогруппы. Так, для нитрогруппы, компла нарной с бензольным ядром, расстояние C — N укорочено примерно н 0,1 Å в сравнении с суммой ковалентных радиусов атомов углерода и азота В нитрогруппе, повернутой, вследствие пространственных затруднени относительно плоскости бензольного кольца, это расстояние равно сумм ковалентных радиусов, что указывает на ослабление взаимодействия пр увеличении угла между направлениями облаков π-электронов бензоль ного кольца и нитрогруппы.

Дальнейшее исследование установленного эффекта было продолжен на примере 3,5-дихлор-4-нитроанилина [$Cl_2C_6H_2NO_2NH_2$]. В этой моле куле (рис. 1) нитрогруппа должна быть значительно повернута относи тельно бензольного ядра (возможный интервал углов поворота 55—90°)

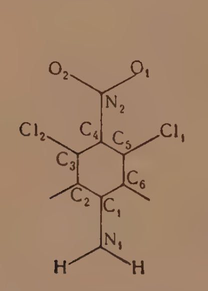


Рис. 1. Молекула 3,5-дихлор-4-нитроанилина

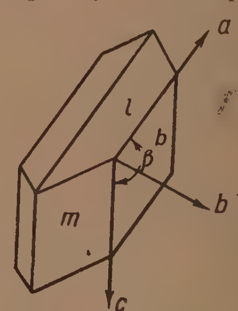


Рис. 2. Кристалл 3,5-дихлор-4-нитроанилина

и, следовательно, взаимодействие π-электронов должно быть значительн ослаблено, и можно ожидать, что длина связи C — N нитрогруппы с коль цом будет близка к сумме одинарных ковалентных радиусов. Положени аминогруппы не ограничено соседними атомами, поэтому наиболее ве роятно компланарное расположение с укорочением связи C — N амино группы с кольцом.

Синтез и получение кристаллов 3,5-дихлор-4-нитроанилина выпол нены В. П. Глушковой. Кристаллы, имеющие форму вытянутых пласти нок (рис. 2), светлозолотистого цвета, ограничены пинакоидами b (010 и гранями двух ромбических призм m (110) и l (111). Гониометрически измерениями установлена принадлежность кристаллов к лауэвском классу C_{2h}. Это было подтверждено рентгеновскими полихроматически снимками вдоль направлений a, b и c, выбранных за кристаллографиче ские оси. По рентгенограммам колебания найдено $a = 7{,}51$, $b = 14{,}8$

7,29 Å. Из гониометрических измерений, подтвержденных рентгеногониометрическими развертками вдоль осей (010) и (100), моноклинугол $\beta = 94°$. При измеренной пикнометрически плотности $\sigma_п = 1,68$, о молекул в элементарной ячейке $z = 4$, рентгеновская плотность = 1,72. Из рентгеногониометрических разверток вдоль осей (010) 00) установлены следующие правила отражений: отражения типа присутствуют только при $h + k = n$; типа hol — только при $h = 2n$ = $2n$, типа oko только при $k = 2n$. правила отражений приводят к тгеновской группе № 7, содержапространственные группы $C_{2h}^6 = 2/c$ или $C_s^4 = Cc$. Наличие установного гониометрическими измереми центра симметрии в кристалле воляет отнести кристалл 3,5-дихлортроанилина к пространственной ппе $C_{2h}^6 = C2/c$. В этой пространнной группе кратность общего положения атомов равна восьми, и, довательно, наличие четырех молекул в элементарной ячейке налаопределенные ограничения на возможные варианты пространственнорасположения молекул в кристалле. В данном случае, для молекулы дихлор-4-нитроанилина вытекает необходимое условие совпадения симметрии молекулы (направление $N_1 - C_1 - C_4 - N_2$ на рис. 1) с о симметрии 2-го порядка в кристалле, координаты которой:

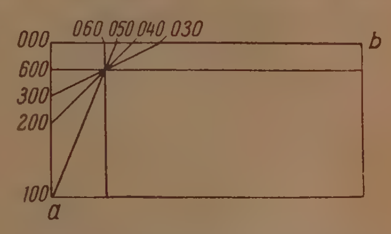
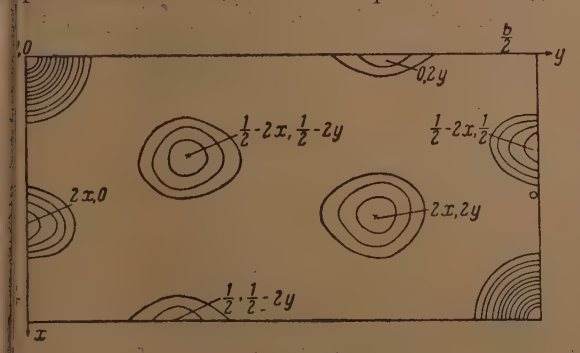


Рис. 3. График пересечения следов плоскостей, дающих сильное отражение в проекции на плоскость (100)

$$0y\,{}^1/_4;\; 0y\,{}^3/_4;\; {}^1/_2,\; {}^1/_2 + y,\; {}^1/_4;\; {}^1/_2,\; {}^1/_2 - y,\; {}^3/_4.$$

едствие этого расстояния между атомами, расположенными вдоль оси лекулы, проектируются при возможных поворотах молекулы без искаий.

Для определения интенсивностей отражений были сняты на Cu-K-учении рентгеногониометрические развертки вдоль осей (100) и (001), рименением методики многократной закладки пленки. Интенсивность определялась визуально по маркам шкалы почернений. При подсчете структурных амплитуд учитывались поляризационный и кинематический множители. Для группы сильных отражений были построены графики пересечения соответствующих плоскостей в проекции на плоскость ab (рис. 3). Точка пересечения ибольшего числа следов плоскостей, по нашему предположению, является координатой x, y, наиболее тяжелого атома в молекуле — атома ора. Из этого графика координаты атома хлора $x/a = 0,167$, $y/b = 0,166$.



. 4. Проекция межатомных расстояний на плоскость (100)

В проекции межатомных расстояний на плоскость (100) (рис. 4) хорошо ражены максимумы, которые соответствуют расстоянию Cl — Cl в мокуле. Несколько менее четко разрешены максимумы в проекции меж-

атомных расстояний на плоскость (001). Здесь, как мы увидим дальне сказался значительный угол поворота молекулы относительно этой пл скости. Координаты атома хлора: из проекции на плоскость (100) y/b $= 0{,}165$; $z/c = 0{,}072$, на плоскость (001) $x/a = 0{,}163$, $y/b = 0{,}163$. Ука занные координаты атомов хлора приводят к двум возможным вариа там расположения молекул в ячейке. В результате сравнения экспер ментальных и рассчитанных структурных амплитуд был выбран вариа расположения молеку при котором плоскос молекулы образует плоскостью (100) кр сталла угол около 20

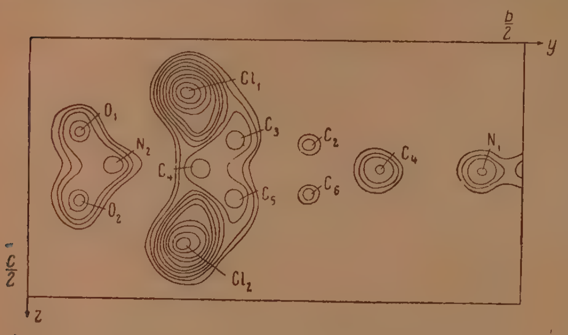


Рис. 5. Проекция электронной плотности на плоскость (100)

Для повышения то ности и разрешающе способности рядов эле тронной плотности пр исследовании структ ры 3,5-дихлор-4-нитр анилина были сняты рентгеногониометриче кие развертки (100) (001) на излучени Mo-K_α при температ ре — 110° С [2,3]. Это дало увеличение поля отражений почт на 50% в сравнении со съемкой при комнатной температуре. Пр вычислении структурных амплитуд F_T вводилась температу ная поправка $\exp\left\{-B\frac{\sin^2\vartheta}{\lambda^2}\right\}$ при $B = 1{,}0$ Å^{-2}. Величина $R = [\,|F_{0n}|-$ $-|F_T|\,]:|F_{0n}|$, где F_{0n} — измеренные при температуре — 110° С структур ные амплитуды, равнялась в этом случае 0,19. При таком значении величины можно приступить к построению проекций электронной плотности. В результате построения ряда последовательных приближений проекций электронной плотности на плоскости (100) и 001) было достигнуто удовлетворительное разрешение большинства атомов в молекуле 3,5-дихлор-4-нитроанилина (рис. 5 и 6). Значение R при подсчете F_T по координата атомов в окончательной проекции, равнялось 0,13. Недостаточно хорош разрешены и отличаются по высоте пиков максимумы, соответствующие ато мам углерода в бензольном кольце, не лежащие на оси 2-го порядка (ат мы C_2, C_3, C_5, C_6). В табл. 1 приведены координаты атомов хлора, пол ченные различными методами, и координаты y для других атомов, по лученные из проекций электронной плотности на плоскости (100) (001). В табл. 2 приведены окончательные координаты всех атомов.

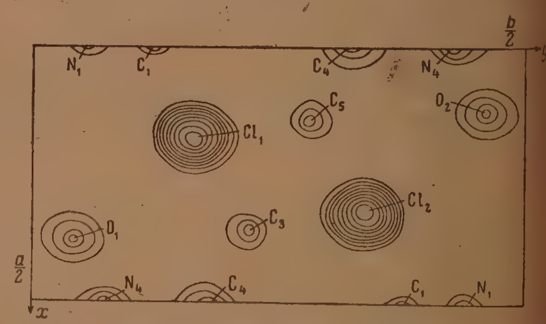


Рис. 6. Проекция электронной плотности на пло скость (001)

Как видно из табл. 1, максимальное отклонение в определении коорд нат атомов хлора различными методами от среднего значения по оси достигает 0,015 Å, по оси y — 0,03 Å. Большое расхождение в значени координаты z объясняется недостаточно хорошим разрешением атом хлора в проекции межатомных расстояний на плоскость (100).

Таблица 1

Координаты атомов из различных определений

Атом	Из проекции F (001)		Из проекции F (100)		Из графика интенсивн.		Из проекции F² (001)		Из проекции F² (100)	
	x	y	y	z	x	y	x	y	y	z
[illegible]	0,165	0,167	0,164	0,095	0,167	0,166	0,163	0,163	0,165	0,072
[illegible]	—	0,359	0,362	—	—	—	—	—	—	—
[illegible]	—	—	0,312	—	—	—	—	—	—	—
[illegible]	—	0,219	—	—	—	—	—	—	—	—
[illegible]	—	0,172	0,174	—	—	—	—	—	—	—
[illegible]	—	0,453	0,454	—	—	—	—	—	—	—
[illegible]	—	$0,075_3$	$0,076_3$	—	—	—	—	—	—	—
[illegible]	—	$0,042_5$	$0,041_2$	—	—	—	—	—	—	—

Из приведенных в табл. 1 и 2 координат атомов вычислено, что пло-ость бензольного кольца образует угол около 24° с плоскостью (100) исталла, а нитрогруппа поверта относительно плоскости бенльного кольца на 64°.

Длины связей в молекуле, раситанные для атомов, достаточно рошо разрешенных в проекции ектронной плотности, приведены табл. 3.

Ошибка в определении межатомх расстояний оценивается нами среднем ± 0,02 Å. Угол Cl—C_3—C_4 ис. 1) найден равным 123°. Увеичение этого валентного угла на объясняется, вероятно, внедрени атома азота (N_2) между атомами ора.

Таблица 2

Координаты атомов в проекции на плоскости (001) и (100)

Атом	x	y	z
Cl	0,165	0,166	0,095
C_1	0,500	0,360	0,250
C_2	—	0,312	0,185
C_3	0,353	0,219	—
C_4	0,500	0,173	0,250
N_1	0,500	0,454	0,250
N_2	0,500	0,076	0,250
O	0,390	0,042	0,143

В молекуле 3,5-дихлор-4-нитроанилина расстояние C — N в нитроуппе равно 1,44 Å при повороте ее относительно плоскости бензоль-

Таблица 3

Длины связей в молекуле (Å)

$C_1 - N_2$	$C_4 - N_2$	$C_3 - Cl$	$Cl_1 - Cl_2$	$C_1 - C_4$
1,37	1,44	1,74	5,51	2,80

го кольца на 64°; в пикрилхлориде, при угле поворота около 80°, это сстояние составляло 1,46 Å. Таким образом найденная в молекуле 5-дихлор-4-нитроанилина длина связи C — N для нитрогруппы подтверждает зависимость длины связи от поворота присоединенной группы относительно плоскости бензольного кольца.

Укороченное, в сравнении с суммой ковалентных радиусов 1,47 Å сстояние C — N в аминогруппе, равное 1,37 Å, позволяет предполагать мпланарное расположение группы CH_2 в плоскости бензольного ядра.

В недавно опубликованной работе [4] по исследованию структуры 1,3,5-трифенилбензола были определены длины связей С — С между тремя присоединенными фенильными группами и центральным ядром, а также углы поворота фенильных групп. В этой молекуле разница углов поворота фенильных групп составляет всего 10°; тем не менее можно отметить некоторое уменьшение, правда очень малое, на 0,03 Å длины связи С — С с уменьшением угла поворота фенильной группы, являющееся и в этом случае следствием усиления взаимодействия π-электронов. Подобного рода зависимость длины связи С — N или С — С от угла поворота соответствующих групп может быть отмечена в ряде других структурных исследованиях [4, 5]. В исследованных нами нитропроизводных бензола диапазон изменения углов ориентации был во много раз больше указанного выше и практически охватывал всю доступную область от 0 до 90°, поэтому и измеренный нами эффект сокращения длины связи в зависимости от угла поворота был значительно больше и составлял 0,11 Å. Можно ожидать в общем одинакового ослабления эффекта взаимодействия π-электронов от угла ориентации присоединенных групп независимо от природы группы, если только эта группа способна к проявлению взаимодействия π-электронов. Это заключение в пределах ошибок опыта подтверждается для связей С — N и С — С для нитро- и фенольных производных. На рис. 7 проведены кривые, изображающие эффект сокращения длины связи при уменьшении угла между присоединенной группой и ядром, и нанесены экспериментальные точки для связей типа С — N (светлые кружки) и типа С — С (черные кружки). Экспериментальные точки для этих двух групп связей располагаются около одной кривой, если точки для фенильных производных опустить на 0,07 Å, т. е. на величину превышения ковалентного радиуса атома углерода над атомом азота.

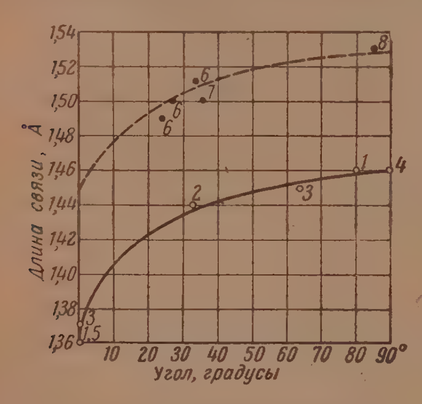


Рис. 7. Зависимость расстояний С — N(o) и С — С (•) от угла поворота присоединенных групп относительно бензольного кольца: *1* — пикрилхлорид [1]; *2* — ди-*p*-анизил [6]; *3* — 3,5-дихлор-4-анилин, в этой статье; *4* — гидрохлорид [7]; *5* — *p*-нитроанилин [8]; *6* — 1,3,5-трифенилбензол [4]; *7* — 2,2′-дихлорбензидин [9]; *8* — *m*-толидин [10]

ВЫВОДЫ

1. Кристалл 3,5-дихлор-4-нитроанилина принадлежит к моноклинной сингонии: $a = 7{,}51$, $b = 14{,}8$ и $c = 7{,}29$ Å, $\beta = 94°$, число молекул в элементарной ячейке $z = 4$, $\sigma_п = 1{,}68$, $\sigma_X = 1{,}72$ г/см³, пространственная группа $C_{2h}^6 — C2/c$.

2. Установлена конфигурация молекулы 3,5-дихлор-4-нитроанилина. Угол поворота нитрогруппы относительно бензольного кольца 64°, длина связи С — N = 1,44±0,02 Å. Найденное для аминогруппы расстояние С — N = 1,37 ±0,02 Å, позволяет предположить компланарность этой группы с бензольным ядром.

3. Подтверждена ранее установленная зависимость длины связи С — N от угла поворота присоединенной группы из-за различной степени взаимодействия π-электронов бензольного ядра и присоединенных групп.

4. Показано, что аналогичное сокращение длины С — С связи имеет

го в случае фенильных производных, и, следовательно, эффект сокра-ия длины связи присоединенной группы от угла ориентации имеет ий характер.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
16.XI.1954

ЛИТЕРАТУРА

. А. Гольдер, Г. С. Жданов, М. М. Уманский, ДАН, 92, 311, 1953.
М. М. Уманский, Г. С. Жданов, Г. С. Гольдер, В. Г. Капышев, Л. А. Лебедев, Зав. лаборатория, № 6, 703, 1952.
Г. А. Гольдер, Сборник, «Рентгеновские методы в химической промышленности», Госхимиздат М.— Л., 1953, стр. 139.
Farag M. Shehata, Acta crystallogr., 7, 117, 1954.
F. Fowweather, A. Hargreaves, Acta crystallogr., 3, 81, 1952.
A. W. Hanson, Acta crystallogr., 6, 32, 1953.
W. West, Acta crystallogr., 3, 232, 1950.
S. C. Abrahams, J. M. Robertson, Acta crystallogr., 1, 252, 1948.
D. L. Smare, Acta crystallogr., 1, 150, 1948.
F. Fowweather, Acta crystallogr., 5, 820, 1952.

О СТРОЕНИИ ЦЕНТРОВ СВЕЧЕНИЯ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ.

О. М. Полторак и А. В. Лавров

Кристаллофосфоры — это вещества, люминесценция которых прак чески невозможна для совершенно чистых соединений с ненарушенной шеткой кристалла. Их свечение становится возможным при поглощен энергии (видимого или ультрафиолетового света, рентгеновских луч α-частиц, потока электронов и т. д.) решеткой реального кристалла с последующей отдачей в виде света в определенных местах кристалла центрах свечения. Центрами свечения обычно являются «химические фекты» решетки кристаллофосфора, т. е. присутствующие в небольш количестве посторонние для основной решетки атомы или ионы. В ка стве центров свечения могут также выступать сверхстехиометричес количества одного из компонент кристаллофосфора (Zn в ZnO и Zn

Основное вещество кристаллофосфора мы будем называть носител а необходимую для его люминесценции примесь — активатором.

Энергетическая схема свечения кристаллофосфоров в общих чер разработана на основе зонной теории строения ионных кристалл менее полно рассмотрен вопрос о строении центров свечения. Этот воп имеет много общего с вопросом об активных центрах катализаторов, несенных на адсорбенты. В обоих случаях активность при увеличен концентрации активатора проходит через максимум, лежащий при оч малых заполнениях носителя активатором, она может быть снижена добавлении небольших количеств «ядов» (для кристаллофосфоров обычно железо, никель и др.).

В связи с этим для определения строения центров свечения крист лофосфоров мы применили метод, разработанный и успешно примененн в катализе Н. И. Кобозевым [1] для определения строения активных тров.

Здесь речь идет об общности методов анализа кривой активност концентрация, различия же в физической сущности происходящих зд процессов обуславливают весьма различное понимание основных пр ставлений: о самой активности, об активном центре и т. д. Поскольку минесценция кристаллофосфора невозможна как без кристалла, так и активатора, то под центром свечения мы будем понимать комбина определенного числа (n) атомов или ионов активатора с некоторой облас кристалла носителя минимального размера Δ. Эту область кристал состоящую из p ионов решетки носителя и n атомов или ионов активато мы будем называть областью свечения.

Применение флуктуационного анализа Н. И. Кобозева позволяет рассмотрения кривой активность — концентрация активатора опр лить величину n, а при некоторых допущениях и оценить величину

Основным здесь является представление о флуктуационном характ распределения примеси в предоставленной ей области реального крист ла, разделенного микротрещинами и дефектами решетки на «блоки» микрокристаллики.

Распределение атомов активатора в решетке реального кристалла минофора отличается от обычного флуктуационного распределения в тропном пространстве тем, что из-за «блочной» структуры кристалла сителя это распределение не всегда будет соответствовать равновесн распределению активатора. Диффузия активатора внутри «блоков»

ки носителя происходит значительно легче, чем между блоками. Так : внутри каждого блока имеются определенные дефекты структуры ре- тки носителя, характеризующиеся повышенной энергией взаимодей- ия с активатором, то с течением времени все атомы активатора, попав- е в один блок, соберутся вблизи места с наибольшей энергией взаимо- ствия и образуют n-атомный центр в комбинации с кристаллом, размер торого определяется величиной блока. Ввиду затрудненности переме- ния атомов активатора от блока к блоку равновесное распределение жет осуществляться лишь внутри блоков, а общее равновесное распре- ение, когда все атомы активатора должны собраться у мест с наиболь- й энергией взаимодействия, может не осуществиться. Очевидно, что, гда на каждый блок придется столько атомов активатора, сколько их жно быть в активном центре, общая активность люминофора будет ксимальна. Математически зависимость активности люминофора, обус- ленная наличием n-атомной группировки активатора, от концентра- и активатора, как и в теории активных ансамблей Н. И. Кобозева, вы- кается уравнением:

$$A = \mathrm{const}\,\frac{c^n e^{-c/z}}{z^{n-1} n!}, \qquad (1)$$

A — «эффективность» кристаллофосфора, определяющаяся числом тров свечения z_n, c — молярная доля активатора в кристаллофосфоре, - число блоков, из которых состоит 1 моль решетки носителя, n — число мов активатора в центре свечения.

Это уравнение может быть получено следующим образом.

Если предположить, что N атомов активатора в момент приготовления кристал- осфора распределяются по z блокам или микрокристалликам носителя по закону ная, то вероятность попадания n атомов в один блок может быть найдена по за- у Пуассона (справедливому при $n \ll p$, где p — число атомов или молекул носителя дном блоке)

$$W_n = \frac{\nu^n e^{-\nu}}{n!},$$

$\nu = N\frac{\Delta}{V} = \frac{N}{z}$ — среднее число атомов (или ионов) активатора, приходящееся й блок, Δ — средний объем блока, V — объем 1 моля носителя.

Число блоков, содержащих по n атомов активатора,

$$z_n = zW_n = \frac{N^n e^{-N/z}}{z^{n-1} n!}.$$

и по аналогии с катализом предположить, что наиболее активными или даже нственно активными являются центры свечения, состоящие из n атомов активато- и решетки носителя в блоке, то «активность» кристаллофосфора, пропорциональная лу центров свечения

$$A = kz_n = k\,\frac{N^n e^{-N/z}}{z^{n-1} n!}.$$

Если центры свечения могут иметь различную природу и состоят из разного чис- атомов, то активность кристаллофосфора выразится суммой по этим центрам

$$A = \Sigma_i k_i\,\frac{N^{n_i} e^{-N/z}}{z^{n_i-1} n_i!}$$

Выражению для активности кристаллофосфора можно придать несколь- более удобный для практических вычислений вид. Если c — молярная ля активатора, то при $c \ll 1$ можно пренебречь изменением объема исталлофосфора при введении активатора:

$$N = cN_0; \quad N_0 = 6\cdot 10^{23}; \quad \nu = c\,\frac{N_0}{z} = cp,$$

где $p = N_0/z$ — число молекул носителя в одном блоке. Тогда для A можно написать выражение (при активности только n-атомного центра):

$$A = \text{const} \frac{c^n e^{-pc} p^{n-1}}{n!}. \quad (2)$$

Удельная активность кристаллофосфора, или активность, рассчитанная на 1 моль вещества активатора:

$$a = \frac{A}{c} = \text{const} \frac{c^{n-1} p^{n-1} e^{-pc}}{n!}. \quad (3)$$

Эти уравнения значительно упрощаются для практически наиболее распространенного случая $n = 1$:

$$A = \text{const}\, c e^{-pc}; \quad a = \text{const}\, e^{-pc}. \quad (4)$$

Сравнение данных эксперимента с теоретическими кривыми наиболее показательно при построении «обобщенной кривой», аналогично подобной кривой для катализаторов, когда данные по зависимости активности люминофора от концентрации активатора описываются кривой, одинаковой для всех веществ. При концентрации активатора соответствующей максимальной активности при $n = 1$:

$$pc_{\text{макс}} = 1; \; A_{\text{макс}} = \text{const}\, c_{\text{макс}} e^{-1} = \text{const} \frac{1}{p} e^{-1}, \; A = \text{const}\, c e^{-pc},$$

тогда

$$\frac{A}{A_{\text{макс}}} = pce^{1-pc} = \nu e^{1-\nu}, \quad (5)$$

где ν — среднее число атомов активатора в области миграции. Таким образом зависимость относительной активности $A/A_{\text{макс}}$ для любого люминофора от ν является универсальной функцией, зависящей только от n. Величина p, необходимая для вычисления среднего числа молекул активатора в блоке носителя, может быть найдена как по положению максимума кривой активность — молярная доля активатора, так (более надежно) и из графика зависимости логарифма удельной активности люминофора от молярной доли активатора. При $n = 1$ в координатах $\lg \frac{A}{c}$ по c должна получаться прямая, по тангенсу угла наклона которой определяется величина p.

На рис. 1 в координатах $\lg \frac{A}{c}$ по c приведены данные различных авторов [2—4] по активированию окиси кальция сурьмой, висмутом и свинцом. Для систем CaO. Pb и CaO. Sb зависимость логарифма удельной активности $\lg \frac{A}{c}$ от концентрации активатора достаточно точно передается прямой линией, что свидетельствует об активности только единичных атомов или ионов активатора (в случае активности двух- или полиатомных центров на ней должен был появиться максимум). Общая активность кристаллофосфора в зависимости от концентрации активатора проходит через максимум. На основе данных, представленных на рис. 1, были вычислены величины областей миграции p, и при их помощи построены «обобщенные кривые», приведенные на рис. 2, 4 и 6. Так как люминесцентная активность зависит от малейших загрязнений, о чем можно судить по самим концентрациям активаторов, а в настоящее время вообще еще не получены вполне воспроизводимые данные, то согласие экспериментальных результатов, полученных различными авторами за последние 25 лет, с теоретической кривой, вычисленной по уравнению (5), нужно признать вполне удовлетворитель-

…ı. Как и в катализе, для разобранных выше систем при больших кон-
…трациях активатора наблюдаются бо́льшие отклонения от теории.
…чины этого будут рассмотрены ниже.

В системе CaO.Bi при больших концентрациях активатора, лежащих …максимумом общей активности, на кривой удельной активности на…юдается излом, соответствующий уменьшению величины p (рис. 1).

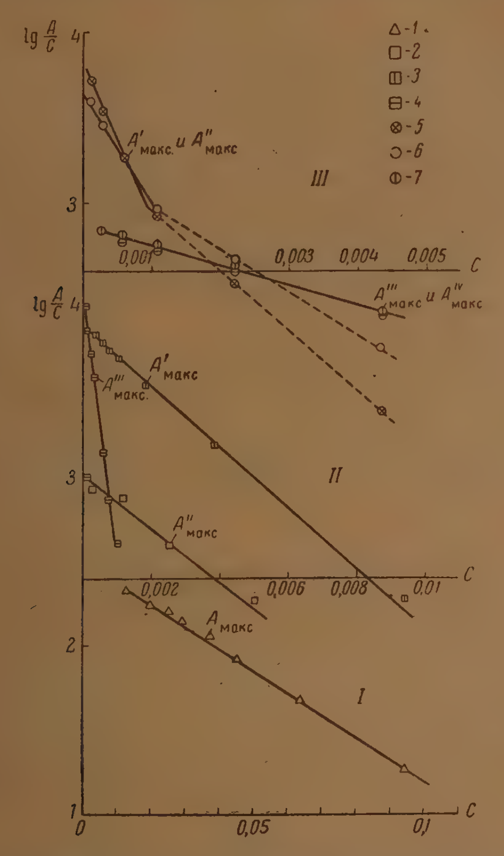


Рис. 1. Зависимость удельной люминесцентной активности A/c от молярной доли активатора (c) для систем CaO.Bi, CaO.Pb, CaO.Sb. *I*: *1* — CaO.Sb по данным Ивлиса [2]; *II*: *2* — CaO. Pb по данным Ивлиса [2]; *3* — CaO.Pb по данным Фонда и Фрелиха [4], эффективность измерялась по интенсивности желтого свечения; *4* — CaO. Pb по данным Ивлиса и Ли [3], эффективность ультрафиолетового излучения. *III*: *5* — CaO.Bi по данным Ивлиса и Ли [3]; $T_{\text{люминоф}} = -193°$ C; эффективность измерялась по интенсивности в максимуме низкотемпературной полосы излучения; *6* — CaO. Bi по [3], $T_{\text{люминоф}} = 20°$ C; эффективность измерялась интенсивностью излучения в максимуме низкотемпературной полосы; *7* — CaO. Bi по [3], $T_{\text{люминоф}} = 20°$ C и $-193°$ C; эффективность измерялась по интенсивности желтого свечения. Все данные оценены по графикам, приведенным в указанных работах

…подобных случаях, часто встречающихся и в катализе, рассматривается …лько участок прямой, включающий точку, соответствующую макси…му общей активности. Этот излом, вероятно, обусловлен трудностью …ффузии висмута в решетке окиси кальция, из-за чего при больших кон…нтрациях активатора произошло деление областей миграции.

Во всех случаях за меру активности принята яркость свечения кр сталлофосфора, измеряемая при длине волны, соответствующей макс муму спектральной полосы испускания кристаллофосфора в стациона ных условиях возбуждения. Определенная таким способом активнос пропорциональна числу основных центров свечения в единице объе кристаллофосфора. Интенсивность свечения при произвольно выбранн

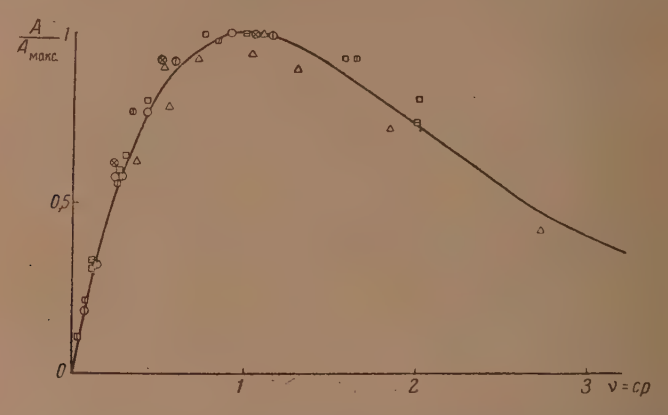


Рис. 2. Относительные эффективности $A/A_{макс}$ кристаллофосфоров CaO. Bi, CaO. Sb, CaO. Pb в зависимости от среднего числа атомов активатора в области миграции. Обозначения те же, что и на рис. 1; $\nu = cp$—среднее число атомов активатора в области свечения

длине волны не обладает такими свойствами, в связи с чем мы не рассма ривали данных ряда авторов по измеренной таким образом «активност кристаллофосфоров.

При всех подобных расчетах также предполагается, что с изменени концентрации активатора изменяется только число, но не природа це тров свечения. Это должно выражаться в том, что при изменении конце трации активатора не должно меняться положение максимума спектрал ной полосы испускания кристаллофосфора, определяющейся природ центров свечения. Однако при увеличении концентрации активатора пр исходит изменение свойств решетки носителя, приводящее к работе це тров свечения в других условиях. В связи с этим при достаточно больши концентрациях активатора, как правило, происходит смещение поло испускания. Подобные данные широко освещены в литературе по люм несценции (см., например, [5—7]). Но из рассмотрения тех же данны видно, что во многих случаях для практически и теоретически наиболе интересной области, соответствующей максимальной активности криста лофосфора, подобные эффекты весьма невелики и играют роль небол ших поправок, сказывающихся лишь при несущественных для нас бол ших концентрациях активатора, далеко за максимумом общей акти ности.

В связи с этим при анализе ряда данных по активности кристаллофо форов рассматривались лишь те, при которых еще не происходило заме ного смещения полос испускания. Так, например, для системы ZnS. C представленной на рис. 3 и 4, рассматривались только концентрац активатора до $1{,}5 \cdot 10^{-1}$ молярной доли, при которой смещение п лосы испускания становится уже заметным. На рис. 3 представлены да ные по удельной активности сульфидов кадмия и цинка, активированн серебром и медью. Эти системы, особенно чувствительные к различн загрязнениям, характерны и в другом отношении: удельная активнос при малых концентрациях активатора часто намного выше теоретическо

Рис. 3 Рис. 5

3. Зависимость удельной активности от молярной доли (c) активатора для кри-офосфоров CdS. Ag, ZnS. Ag, ZnS. Cu. CdS. Ag по данным Москвина [5]; Cu по данным Пирлмана с сотр. [8]; ZnS. Ag по данным Русановой [9]

5. Зависимость удельной активности от молярной доли (c) активатора для кри-офосфоров ZnF_2. Mn и ($CaSiO_3$ + 0,01% Ti)Mn. *1* — ZnF_2. Mn, T = 25° C, воз-ние рентгеновскими лучами; *2* — ZnF_2. Mn, T = 25° C, возбуждение светом 9 Å; *3* — ZnF_2. Mn, T = 25° C, возбуждение светом λ = 1849 Å; *4* — ZnF_2. Mn, — 193° C, возбуждение светом λ = 1849 Å; *5*·($CaSiO_3$ + 0,01% Ti)Mn, возбуж-пучком электронов. Данные по кристаллофосфору ZnF_2. Mn оценены по графи-з работы Джонсона и Вильямса [10], а для ($CaSiO_3$ + 0,01% Ti)Mn взяты из книги Москвина [11]

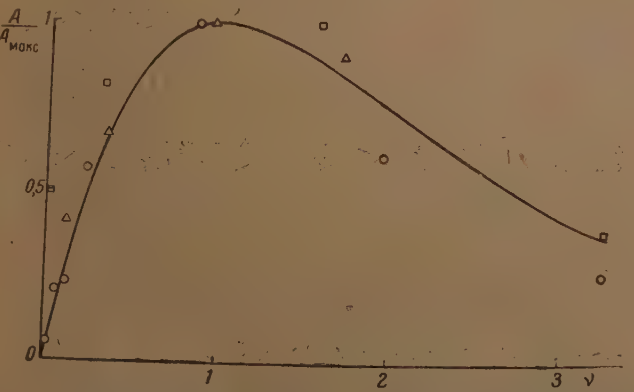


Рис. 4. Относительная активность $A'A_{\text{макс}}$ кристаллофосфоров CdS. Ag, ZnS. Cu и ZnS. Ag в зависимости от ($\nu = cp$) среднего числа атомов активатора в области миграции. Обозначения те же, что и на рис. 3 ($\nu = cp$)

Известно, что это обусловлено активностью дефектов решетки сульф... цинка. Во многих случаях, как, например, для ZnS. Cu по [9] активнос... носителя так велика, что это исключало возможность использования да... ных для нашего анализа. Для системы ZnS. Ag по [9] за меру активнос... взята величина $A - A_0$, где A_0 — активность чистого сульфида цинк... (Для других случаев активности чистых носителей малы и не приводя... в работах.)

На рис. 4 данные по активированию сульфидов цинка и кадмия сер... ром и медью представлены в виде обобщенных кривых. По указанн... выше причинам здесь сильнее выражен разброс точек около теорети... ской кривой как при малых (активность «собственных» дефектов но... теля), так и при больших (изменение природы центров) концентраци... активатора. Однако если говорить об общей закономерности в измене... свойств кристаллофосфора при введении активатора, то она и в этом сл... чае с некоторым приближением выражается уравнением (5).

На рис. 5 представлены данные по зависимости удельной активнос... кристаллофосфоров ZnF_2. Mn и ($CaSiO_3$ + 0,01% Ti) Mn от концентра... марганца. На рис. 6 те же данные сравнены с «обобщенной кривой». В... этом случае согласие данных опыта с предсказаниями теории вполне у... влетворительно для люминофоров, которые, как и катализаторы, оче... чувствительны к действию активаторов и ядов.

Здесь мы имеем яркий пример независимости строения центра све... ния от характера возбуждения. Независимо от того, происходило ли во... буждение ультрафиолетовым светом с λ = 1849 Å, более короткими дл... нами волн или рентгеновскими лучами, общий вид зависимости ярко... свечения от концентрации активатора остается примерно одинаковы... удовлетворительно согласуясь с предсказанием теории.

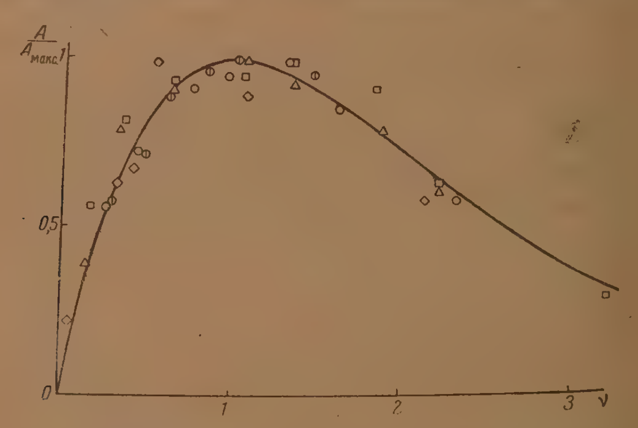


Рис. 6. Относительная активность кристаллофосфоров ZnF_2. Mn и ($CaSiO_3$ + 0,01% Ti)Mn в зависимости от ($\nu = cp$) среднего числа атомов активатора в области миграции. Обозначения те же, что и на рис. 5

В случае CaSiO + 0,01% Ti, активированного Mn, и CdS, активи... ванного серебром, возбуждение достигалось при помощи пу... электронов.

Во всех случаях отклонение данных опыта от теоретической кри... не превышает отклонений, связанных с активностью «собственных» ... фектов решетки носителя или некоторым изменениям свойств центра ... чения при увеличении количества активатора в кристаллофосфоре.

Во всех 15 рассмотренных случаях получено удовлетворите... совпадение опытных данных с предсказаниями теории. Из анализа кр...

симости удельной активности от концентрации активатора видна пре-
щественная активность одноатомных (вернее, одноионных) центров
ения активатора. Будущее покажет, является ли подобная автоном-
ь действия активатора совершенно обязательной для работы люми-
ра, или центры свечения могут содержать более чем один атом ак-
тора. По аналогии с катализом, где показано [1], что строение актив-
центра в основном определяется сложностью проводимого процесса
ом перемещаемых при реакции связей и т. д., можно ожидать, что
тому процессу акта излучения

электрон + ионизированный центр свечения = центр свечения + фотон

мущественно будет соответствовать единичный активный центр
1).

одчеркнем, что подобное рассмотрение центров свечения возможно
ко для кристаллофосфоров. Для веществ, у которых свойством лю-
сценции обладают отдельные молекулы, как, например, соли ура-
, законы концентрационного тушения люминесценции могут не
адать с закономерностями активации кристаллофосфоров.

звестно, что фосфоры; активированные марганцем и сурьмой, яв-
тся в некотором роде промежуточными между кристаллофосфорами
оминофорами типа уранила (свечение дискретных центров). Среди
их кристаллофосфоров они выделяются тем, что концентрации акти-
ра для них значительно выше, чем для других фосфоров.

Таблица 1

Носитель	Активатор	Температура люминофора, °C	Возбуждение	Область миграции	Автор
. . . .	Марганец	25	$\lambda = 1849$ Å	25	[10]
. . . .	»	—193	$\lambda = 1849$ Å	16	[10]
. . . .	»	25	Рентг. лучи	35	[10]
. . . .	»	25	$\lambda < 1849$ Å	35	[10]
O_3 + 0,01% Ti	Марганец	25	Электронн. пучок	250	[11]
. . . .	Свинец	25	Свет ртутной лампы	415	[2]
. . . .	»	25	То же	330	[4]
. . . .	»	20	» »	3 960	[3]
. . . .	Висмут	—193	» »	1 900	[3]
. . . .	»	20	» »	1 650	[3]
. . . .	»	—193	» »	270	[3]
. . . .	»	20	» »	270	[3]
. . . .	Сурьма	20	» »	29	[2]
. . . .	Медь	Комнатная	Свет ртутной лампы	10 000	[8]
. . . .	Серебро	»	Электронн. пучок	1 600	[5]
. . . .	»	»	» »	3 500	[9]

3 таблице приведены данные для рассмотренных нами фосфоров. При
рассмотрении отчетливо обнаруживается отличие люминофоров
$_2$·Mn и CaO·Sb от других кристаллофосфоров. В то время когда в цен-
свечения большинства кристаллофосфоров атом или ион активатора
жен быть окружен решеткой носителя, содержащей несколько сот или
е тысяч атомов, что соответствует нижней границе блочной структуры
ителя, в случае ZnF_2·Mn и CaO·Sb достаточно нескольких десятков
мов носителя. Но уже в $CaSiO_3$·Mn это число имеет «обычный» поря-

док, т. е. в одних решетках Mn является типичным активатором крист... лофосфора, в других — его свечение приближается к типу свечения ... кретных центров.

В связи с этим рассмотрим вопрос о характере распределения ато... от ионов активатора в решетке носителя.

Выражение для активности фосфора в зависимости от концентра... активатора c вида:

$$A = \text{const}\, ce^{-pc}$$

было получено еще в 1909 г. из анализа экспериментальных данных Бр... нингхаузом [12] и истолковано в 1930 г. Ивлисом [2] с точки зрения фл... туаций при распределении атомов активатора в изотропной среде. В н... стоящее время эта идея вновь рассмотрена в работах Ивлиса и Ли... и Джонсона и Вильямса [10]. Отличие современной точки зрения этих ... торов от исходной заключается в том, что ими учтено различие в коэф... циентах поглощения света решеткой, дефектами решетки и атомами а... ватора. Тогда эффективность люминофора будет определяться не тол... числом центров свечения, но и указанными коэффициентами. В этом ... чае получаются более сложные уравнения с еще одним или двумя па... метрами, которые лучше описывают опытные данные, чем выраже... типа (6).

Так как сейчас нет даже ориентировочных данных для выбора зн... ний этих коэффициентов, которые подбираются произвольно, то подоб... уравнения превращаются просто в более или менее удачно выбран... эмпирические формулы, а согласие с достаточно невоспроизводимым ... том является весьма иллюзорным подтверждением более точной теор... В связи с этим мы остановились на более простой, но теоретически яс... картине, описываемой уравнением (5), и не вводили поправок на раз... чие в коэффициентах поглощения.

Отличие флуктуационного анализа, по Н. И. Кобозеву, от упомяну... выше работ Ивлиса, Джонсона и Вильямса состоит в учете блочной ... заичной) структуры носителя, благодаря чему становится возможным ... смотрение энергетически неравновесных (не отвечающих e-закону) ... пределений активатора, что соответствует совершенно различной физ... ской обстановке работы кристаллофосфоров.

Если атомы или ионы люминофора связаны с ионами носителя ... мерно такими же силами, как друг с другом, то выражение для зави... мости числа центров свечения от молярной доли активатора в обоих ... чаях примет одинаковый вид:

$$A = \text{const}\, ce^{-pc}.$$

По Н. И. Кобозеву, p — среднее число атомов в блоке или микрокрис... лике носителя, которое может не совпадать с числом ионов решетки, ... обходимым для люминесценции активатора.

По Ивлису и др., p — минимальное число атомов регулярной реше... носителя, необходимое одному атому активатора.

Опытные данные в ряде случаев дают однозначное решение этой ... леммы. Например, для активированной свинцом CaO получаются ве... чины p, отличающиеся в 12 раз (331 и 3960). Решетки CaO дейс... тельно могут различаться дефектами структуры и размером бло... мозаики, в связи с чем понятно различие в величине p при флуктуац... ном распределении по Н. И. Кобозеву. Если же рассматривать p как ... нимальный размер области свечения, то подобное различие в величин... совершенно неестественно. Ведь носитель, хотя он и может содерж... различное число дефектов, имеет одну и ту же основную решетку, кото... входит в виде одинаковой регулярной решетки в центр свечения. Тогда ... Ивлису, во всех случаях активатор, окруженный регулярной решетк... должен иметь примерно одинаковую область свечения.

Если же обратиться к практически наиболее вероятному случаю, ког-
атомы или ионы активатора взаимодействуют друг с другом иначе,
с ионами регулярной решетки или ее дефектами, то распределение
а Пуассона вообще не будет иметь места и применение фор-
типа Ивлиса станет неправомочным. Атомы активатора при равнове-
, которого они обязательно достигнут, если диффузия происходит по
му кристаллу, будут распределены не по закону Пуассона, а по более
жному закону расцределения по энергии

$$n_i = ne^{-\varepsilon_i/kT},$$

езультате чего все атомы активатора будут должны или собраться вме-
, или осесть большими группами на определенных дефектах решетки
пример, гранях, ребрах, трещинах микрокристаллов и т. д.). Поэтому
сь невозможно из теории вывести закономерность типа (6). При флук-
ционном распределении по Н. И. Кобозеву, атомы активатора распре-
яются по *e*-закону и достигают «равновесного» распределения только
три областей миграции, где они и собираются, соединяясь друг с дру-
или оседая на дефектах с наибольшей энергией притяжения, что и
яется причиной образования *n*-атомного центра внутри области миг-
ции. Но равновесия по блокам нет, ввиду чего начальное распределе-
молекул между блоками, скорее всего близкое к распределению Пу-
она (вероятность попадания на границы блоков в момент введения ак-
атора), может сохраниться и в дальнейшем. Очевидно, что подобная
ка зрения является более общей, чем предположение о наличии равно-
ного распределения Пуассона в любых условиях приготовления и ра-
ы кристаллофосфоров.

Однако в некоторых случаях, «переходных» между кристаллофосфо-
ми и фосфорами со свечением дискретных центров, число ионов решет-
окружающих ион активатора, так мало (20—30), а концентрации акти-
ора настолько велики, что в каждой области миграции, имеющей раз-
сотен (или даже тысяч) атомных объемов, нужно ожидать образова-
твердого раствора активатора в носителе, распределенного в про-
анстве по закону Пуассона. Близость свойств ионов цинка и марганца,
которых наблюдается подобное явление, делает это предположение
ее вероятным. В этом случае в системах $ZnF_2 . Mn$ и $CaO . Sb$ вели-
на *p* — одного порядка (см. табл. 1). Но подобное соответствие активатора
носителем, при котором осуществляется равновесное распределение
ассона, является весьма редким явлением. Так, тот же активатор —
рганец в решетке $CaSiO_3$—имеет «обычный» размер области миграции.
ким образом на опыте встречаются оба типа распределения, но чаще —
ее общее распределение по Н. И. Кобозеву. Наличие неравновесности
спределения активатора подтверждается также известным явлением
горания люминофоров, когда после определенного срока работы яркость
ечения люминофоров необратимо уменьшается, т. е. падает число центров
ечения. Наряду с разрушением решетки носителя одной из причин этого
ления может быть та, что, кроме оптических переходов, на центре свече-
я с определенной вероятностью происходят и безизлучательные пере-
ды энергии в механическую энергию движения. Часть этой энергии
жет быть воспринята атомом активатора, который по этой причине при-
ретает повышенную способность к диффузии (как бы повышенную ло-
льную температуру, из-за чего станут более вероятными переходы между
оками) и (если исходное распределение было неравновесным) при рав-
весии исчезнут центры свечения — единичные атомы активатора, окру-
нные решеткой носителя.

При равновесном распределении Пуассона переход между областями
исталла не изменит числа центров свечения, так как оно должно уста-
вливаться спонтанно. Следовательно, подобное явление может свиде-
ьствовать о неравновесном распределении активатора.

В отличие от катализа для люминофоров величина области миграци или блока может зависеть от размера атома или иона активатора, так ка с ним резко изменяется вероятность диффузии в кристалле, тогда как пр движении по поверхности носителя размер атомов катализатора не играе такой роли, и область миграции определяется носителем.

Одиночные центры свечения люминофоров, как правило, являются ион ными центрами (для активатора). Этот результат интересно сопоставить с те фактом общего значения, что каталитически активной формой ионных цен тров также являются единичные ионы, закрепленные на решетке носи теля. Это найдено методом теории активных ансамблей для ионов $Cu^{\cdot}$ $Ag^{\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$ $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$ в случае оксидазного, каталазного и карбоксилазного пр цессов. Исследование люминофора ZnS.Cu в качестве метанолового ка тализатора, проведенное И. В. Крыловой и Н. И. Кобозевым, показал что центры люминесценции здесь совпадают с центрами катализа и пре ставляют собой сверхстехиометрические или нанесенные единичные атом или ионы цинка и меди, закрепленные в решетке люминофора.

Л. А. Николаевым и И. Н. Барщевским [13] при исследовании фотока талитического восстановления метиленовой сини формальдегидом обна ружена одноатомность фотокаталитических центров $Cu^{\cdot\cdot}$ и $Pb^{\cdot\cdot}$ в решетк ZnO. Интересно, что если для металлических катализаторов носител часто играет роль только фиксатора атомной фазы катализатора и мал влияет на его активность, в случае ионного катализа носитель, как и люминесценции, всегда активно участвует в проведении процесса, акти вируя или дезактивируя ионный центр.

Одноатомность активных центров свечения, фотокатализа и катализ имеющих общую структуру: активный центр — ион + решетка носи теля (не меньше определенного размера), вероятно, имеет более глубоки физические причины, раскрытие которых представит большой интере для области люминесценции и катализа.

В заключение выражаем глубокую признательность проф. Н. И. Коб зеву за интерес к работе и обсуждение полученных результатов.

ВЫВОДЫ

Показано, что строение центров свечения кристаллофосфоров мож быть изучено методом флуктуационного анализа, разработанно Н. И. Кобозевым в теории каталитически активных ансамблей.

В рассмотренных случаях центр свечения представляет собой едини ный атом или ион активатора, окруженный кристаллической решетко состоящей из нескольких сот атомов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
24.XI.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, **13**, 1, 1939; Уч. зап. МГУ, вып. 8 книга 1, 13, N. I., 1946.
2. I. Ewles, Proc. Roy. Soc., **A129**, 509, 1930.
3. I. Ewles, N. Lee, Journ. Electrochem. Soc., **100**, 392, 1953.
4. Fonda., Froelich, Cornell Symposium on Solid Luminescent Materials, pa 24, Ithaka 1946.
5. А. В. Москвин, Катодолюминесценция, т. II, Гостехтеоретиздат, М.—Л., 19
6. В. Л. Левшин, Фотолюминесценция жидких и твердых веществ, Гостехтеоре издат М.—Л. 1951.
7. Н. Риль, Люминесцения Гостетхеоретиздат, М.—Л., 1946.
8. D. Paerlman, N. Nail, F. Urbach, Solid Luminescent Material pap. 21, Wiley, 1948; цитир. по [10].
9. А. И. Русанова, Изв. АН СССР, **15**, серия физ. № 6, 754 1951.
10. P. Johnson, F. Williams, Journ. Chem. Phys., 18, 1477, 1950.
11. А. В. Москвин, Катодолюминесценция т. I, Гостехтеоретиздат, М.—Л., 19
12. Brünnighaus, C. R., 1, 49, 1375, 1909.
13. Л. А. Николаев и И. Н. Барщевский Журн. физ. химии, 2 265, 271, 1954.

О ТЕПЛОТЕ ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ

В. Н. Кондратьев и Н. Д. Соколов

Теплота гидратации иона представляет собой характеризующую этот и элементарную константу и в принципе может быть непосредственно ерена или вычислена теоретическим путем. Известна одна попытка периментального определения теплоты гидратации отдельных ионов [1], ованная на измерении контактной разности потенциала металл — раср; несмотря на малую точность полученного результата, эта попытка азала принципиальную возможность измерения теплоты сольватации отьного иона. Что же касается теоретических расчетов теплот гидратации отьных ионов, то все существующие расчеты следует признать неудовлетвоельными, поскольку они исходят из тех или иных произвольных допуний. Вычисляемые на основе такого рода допущений теплоты гидратаи не могут иметь значения абсолютных величин, какое им приписывается орами расчетов *.

Одна из первых попыток определения индивидуальных теплот гидраии ионов была предпринята Берналом и Фаулером [2]. Основываясь развитой ими теории водных растворов, из которой следует определен зависимость теплоты гидратации иона от его радиуса, эти авторы оизвольно приписывают ионам K^+ и F^-, имеющим приблизительно инаковые радиусы, близкие значения теплот гидратации: 94 ккал $^+$) и 97 ккал (F^-). Эти же значения кладет в основу своих расчетов Н. Гапон [3]. Исходя из вытекающей из теории Борна зависимости плоты гидратации от радиуса иона и применяя другой прием разделея получающейся из опыта теплоты гидратации пары ионов на тепло гидратации катиона и аниона (см. ниже), Латимер, Питцер и Сланий [4] для ионов K^+ и F^- находят соответственно 75,8 и 122,6 ккал.

Из более поздних попыток определения индивидуальных теплот гидраации ионов можно указать на попытку, содержащуюся в работах [5] и [6]. и авторы исходят из предположения [7], что изоэлектронные ионы Cs^+ J^-, обладающие в кристаллах различными радиусами, в водных расорах имеют одинаковые эффективные радиусы и, в соответствии с этим, инаковые значения энергии гидратации и энтропии гидратации. Однао это предположение ошибочно, поскольку известно, что изоэлектронле ионы различного знака имеют различные размеры не только в кристалх, но и в свободном состоянии, причем отношение их размеров в обоих стояниях практически одинаково **.

Укажем для сравнения, что, согласно [5], теплоты гидратации онов K^+ и F^- равны соответственно 80 и 113 ккал ***.

---

* В частности, эти расчеты не учитывают работы прохождения иона через двойной ектрический слой на поверхности раздела вакуум — жидкость.

** Если в качестве условного размера свободного иона выбрать расстояние от ядра максимума плотности внешних электронов, то, например, для изоэлектронных онов K^+ и Cl^- отношение этих расстояний, вычисленное по методу Хартри — Фока, бут равным 0,79, при вычислении по правилу Слетера — равным 0,74, в то время как ношение кристаллографических радиусов этих ионов (по Полингу) равно $0{,}73_5$. ля ионов Cs^+ и J^- отношение указанных расстояний, согласно Слетеру, получается вным 0,78, что совпадает с отношением кристаллографических радиусов этих ионов. риводимую в работе [6б] табл. 1 также нельзя рассматривать как доказательство авенства теплот гидратации ионов Cs^+ и J^-, так как малая величина разности теплот дратации солей CsBr и RbJ, естественно, еще ничего не говорит о величине разнос теплот гидратации ионов Cs^+ и J^-.

*** Сводку теплот гидратации ионов по данным различных авторов см. в [8, 9].

Различные теоретически необоснованные приемы, применяющиеся для разделения суммарных теплот гидратации на теплоты гидратации отдельных ионов, вносят большую путаницу в расчеты энергетических характеристик ионов и ионных реакций. Эта путаница усугубляется еще тем, что авторы пользуются различными значениями исходных величин — теплот образования ионных пар в растворе и в газовой фазе. Отсюда возникает настоятельная необходимость построения единой системы теплот гидратации ионов.

Исходным опытным материалом, на основе которого строится любая система теплот гидратации ионов, являются непосредственно измеряемые теплоты ионизации солей и кислот в водных растворах и тепловые эффекты ионных реакций. Ввиду постоянства суммарного заряда ионов, участвующих в каждой элементарной стадии реакции, из этих измерений получаются лишь суммы или разности теплот образования соответствующих ионов. При табулировании численных значений этих величин условно принимается, что теплота образования иона водорода в водном растворе равна нулю. Теплоты образования прочих ионов принимают при этом некоторые относительные значения, которые и приводятся в таблицах теплот образования ионов в водных растворах. Из значений индивидуальных теплот образования ионов в растворе и в газовой фазе по формуле

$$H = \Delta H_{\text{газ}} - \Delta H_{\text{раств}} \quad (1)$$

могут быть вычислены теплоты гидратации H, которые можно назвать относительными теплотами гидратации. Получаемые таким путем теплоты гидратации отдельных ионов отличаются от истинных (абсолютных) на одинаковое (по абсолютной величине) для всех ионов слагаемое.

Эта система относительных теплот гидратации в настоящее время представляется наиболее рациональной из всех существующих систем и может играть роль стандартной системы. В этой системе значение теплот гидратации берется непосредственно из стандартных термодинамических таблиц, что унифицирует расчеты и обеспечивает ту степень точности, которая отвечает точности современных измерений теплот образования. Вычисленные по формуле (1) из соответствующих значений $\Delta H_{\text{газ}}$ и $\Delta H_{\text{раств}}$ относительные теплоты гидратации ионов щелочных металлов и ионов галоидов приведены в табл. 1 *.

* В основу этих вычислений положены приводимые ниже табличные значения теплот образования ионов щелочных металлов в газовой фазе и в водном растворе (при бесконечном разведении [10].

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
$\Delta H_{\text{газ}}$	162,860	146,015	123,07	118,297	110,081
$\Delta H_{\text{раств}}$	—66,554	—57,279	—60,04	—58,9	—59,2

табличные значения теплот образования атомов галоидов в газовой фазе и ионов галоидов в водном растворе [10]:

	F	Cl	Br	J
$\Delta H_{\text{газ}}$	18,3	29,012	26,71	25,482
	F^-	Cl^-	Br^-	J^-
$\Delta H_{\text{раств}}$	—78,66	—40,023	—28,90	—13,37

Таблица 1

[О]тносительные теплоты гидратации ионов щелочных металлов и ионов галоидов при 298,1° абс (ккал) **

Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	F^-	Cl^-	Br^-	J^-
[2]29,41	203,29	183,11	177,2	169,3	13,5	—18,3	—26,4	—34,6

** Заметим, что в этой системе теплота гидратации протона, согласно (1), равна [те]плоте его образования в газовой фазе; таким образом $H_{H^+} = 367,1$ ккал [10].

В работах ряда авторов (см., например, [2, 4]) было показано, что [по]пытка установления функциональной зависимости между теплотой [ги]дратации и радиусом иона не является бесплодной; это заключение [на]ходит некоторое обоснование в борновской теории сольватации ионов [и] отображает элементарную природу теплоты сольватации. Аналогичная [за]висимость может быть установлена также и в случае относительных [те]плот гидратации.

Согласно борновской теории сольватации, свободная энергия сольва[та]ции иона равна

$$-\Delta F = \frac{Ne^2}{2r}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right), \quad (2)$$

[гд]е N — число Авогадро, e — заряд иона, r — его радиус и ε — диэлек[тр]ическая постоянная растворителя. На основе этого выражения Лати[ме]р, Питцер и Сланский [4] вычислили теплоты (и энтропии) гидратации [ио]нов щелочных металлов и ионов галоидов. Полученные этими автора[ми] значения H могут быть представлены [15] формулой вида

$$H = \frac{A}{r + C} + B, \quad (3)$$

[гд]е r — радиус иона по Полингу, A, B и C — эмпирические постоянные. [Вз]яв за основу выражение (3) и пользуясь приведенными в табл. 1 зна[че]ниями относительных теплот гидратации, можно выбрать значения [ко]нстант A, B и C так, чтобы вычисленные при их помощи значения H_{M^+} и H_{X^-} минимально отличались от приведенных в табл. 1 экспери[ме]нтальных значений. При этом оказывается, что для катионов и анионов [по]стоянная A имеет приблизительно одно и то же значение, постоянные [ж]е B и C — различные значения (B_+, B_- и C_+, C_-). Расчет приводит к [сл]едующим выражениям для H_{M^+} и H_{X^-}:

$$H_{M^+} = \frac{262}{r + 1,10} + 75,4 \text{ ккал}, \quad (4)$$

$$H_{X^-} = \frac{262}{r + 0,35} - 139,6 \text{ ккал} \quad (5)$$

Продолжение сноски (см. стр. 1266)

[с]ледующие значения сродства к электрону атомов галоидов:

	F	Cl	Br	J
E_X	83,5 ± 2 [11]	87,3 ± 0,1 [12]	82,0 ± 0,4 [13]	73,5 ± 2 [14]

(r в ангстремах), которые воспроизводят экспериментальные значения с средней абсолютной погрешностью около 0,2 ккал.

Если, как это было сделано в работе [4] для свободной энергии гидратации, разделить теплоту гидратации пары ионов $H_{M^+} + H_{X^-}$ на два слагаемых так, чтобы получаемые при этом новые значения относительных теплот гидратации (H'_{M^+} и H'_{X^-}) отдельных ионов как функции от обратной величины эффективного радиуса $r^* = r + C$ укладывались на одну и ту же прямую, т. е. положить $B'_+ = B'_-$ при условии, чтобы сумма $B_+ + B_-$ имела значение, получающееся из равенства (4), то найдем

$$H'_{M^+} = \frac{262}{r + 1,10} - 32,1 \text{ ккал}, \qquad (6)$$

$$H'_{X^-} = \frac{262}{r + 0,35} - 32,1 \text{ ккал}. \qquad (7)$$

Получающиеся из формул (6) и (7) значения теплот гидратации отдельных ионов мало отличаются от значений, принятых Латимером с сотр. [4] и Фервеем [16] (табл. 2).

Таблица 2

Относительные теплоты гидратации ионов щелочных металлов и ионов галоидов при 298,1° абс (в ккал) по [4] и [16] и вычисленные по формулам (6) и (7)

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	F^-	Cl^-	Br^-	J^-
[4]	121,2	94,6	75,8	69,2	62,0	122,6	88,7	81,4	72,1
[16]	120	95,5	75	69	61	122	89,5	83	73,5
Ф-лы (6) и (7)	122,0	95,7	75,7	69,5	61,8	121,1	89,2	81,8	72,3

Само собой разумеется, что приведенные в табл. 2 числа, имеющие смысл относительных величин, как и числа табл. 1, лишь условно можно назвать теплотами гидратации соответствующих ионов. Однако суммы этих чисел для ионов разного знака и разности для ионов одного знака имеют смысл абсолютных значений соответствующих сумм или разностей.

Системе относительных теплот гидратации, определяемой формулами (6) и (7), отвечает своя система теплот образования ионов в водных растворах. Как видно из формул (4), (5) (6), и (7), переход к этой системе теплот гидратации от системы, определяемой формулами (4), (5), соответствует уменьшению величины H_{M^+} (4) на $(B_+ - B'_+) = (B'_- - B_-) = 107,5$ ккал и увеличению H_{X^-} (5) на ту же величину. Теплоты же образования ионов в растворе в системе, определяемой формулами (6) и (7), как это следует из формулы (1), получаются из теплот образования в первой системе путем увеличения их на 107,5 ккал в случае катионов и путем уменьшения на ту же величину в случае анионов. Так, например, для теплоты образования иона водорода мы получаем $\Delta H'_{H^+_{aq}} = 0 + 107,5 = 107,5$ ккал. Заметим, что в этой системе теплота гидратации водорода (протона) равна $H'_{H^+} = 367,1 - 107,5 = 259,6$ ккал.

Помимо теоретического интереса возможность представления теплоты гидратации ионов формулами вида (4), (5) или (6), (7) имеет также и практический интерес. Так, например, этими формулами можно воспользоваться для приближенной оценки неизвестных теплот гидратации. В качестве примера рассмотрим ионы NH_4^+ и H_3O^+. Из табличных значений теплот

азования этих ионов в водном растворе, — 31,74 и — 68,317 ккал], и их теплот образования в газовой фазе, 144,8 и 120,7 ккал * одим следующие значения относительных теплот гидратации этих ов: $H_{NH_4^+} = 176{,}5$ ккал и $H_{H_3O^+} = 189{,}0$ ккал.

С другой стороны, теплоты гидратации ионов аммония и гидроксония жно оценить на основании формулы (4) или (6). Допуская, что эти рмулы приближенно применимы также и к многоатомным ионам том числе к ионам, не имеющим сферической симметрии, как, на- имер, H_3O^+), для вычисления относительных теплот гидратации ионов NH_4^+ H_3O^+ воспользуемся следующим методом [20]. Сопоставляя ион H_3O^+ изоэлектронной молекулой NH_3 и вычисляя радиус последней по рмуле **

$$r = \frac{1}{2}\left(\frac{M}{Nd}\right)^{1/3} \quad (8)$$

— молекулярный вес, N — число Авогадро, d — плотность), $r = 1{,}77$ Å, заключаем, что средний радиус гидроксония должен быть меньше й величины. Подставляя $r = 1{,}77$ Å в формулу (4), мы, очевидно, йдем нижний предел относительной теплоты гидратации иона H_3O^+, $_{мин} = 167$ ккал. В качестве верхнего предела теплоты гидратации H_3O^+ жно взять теплоту гидратации изоэлектронного иона Na^+, равную 203 ккал бл. 1). Вычисляя относительную теплоту гидратации иона H_3O^+ как еднее из двух предельных значений, находим $H_{H_3O^+} = 185$ ккал, вместо лученного ранее значения 189 ккал.

Точно так же нижний предел теплоты гидратации иона аммония мы йдем, вычисляя средний радиус молекулы CH_4 (2,00 Å), при помощи торого из формулы (4) получаем $H_{мин} = 160$ ккал. Верхним пределом есь, очевидно, также может служить теплота гидратации Na^+, откуда я относительной теплоты гидратации иона аммония получаем $H_{NH_4^+} =$ 181,5 ккал, вместо 176,5 ккал. В качестве верхнего предела можно кже взять теплоту гидратации иона H_3O^+ (189 ккал). В этом случае получаем $H_{NH_4^+} = 174{,}5$ ккал ***. Таким образом мы можем заключить,

---

* Теплота образования иона NH_4^+ в газовой фазе получается из табличных значе- й теплот образования аммиака и иона H^+ [10] и сродства к протону молекулы NH_3. я последней величины из известных значений теплот образования атомов галоидов], их сродства к электрону (см. стр. 1267) и из вычисленных Блейком [17] энергий исталлических решеток хлористого, бромистого и иодистого аммония получается ответственно $P_{NH_3} = 211{,}6$, 211,4 и 210,9 ккал, т. е. в среднем 211,3 ккал.

Величина $\Delta H_{H_3O^+}$ получается из табличных значений теплот образования воды иона H^+ и сродства к протону молекулы воды, P_{H_2O}, вычисленного следующим путем. $P_{NH_3} = 211{,}3$ ккал в предположении, что энергия изоморфных кристаллов NH_4ClO_4 H_3OClO_4 одинакова (Шерман [18]), для сродства к протону молекулы воды следует 6,6 ккал, что с внесением поправки на различие межионных расстояний в кристал- х NH_4ClO_4 и H_3OClO_4 на основании приближенной формулы Борна [19] для энергии исталлической решетки кубической структуры, $u = 545\,(d/M)^{1/3}$ (d — плотность, — молекулярный вес), дает $P_{H_2O} = 188{,}6$ ккал.

** Как можно убедиться, формула (8), получающаяся из среднего объема, приходяще- ся на одну молекулу (или ион) данного вещества в конденсированном состоянии, иболее близко передает значения радиусов по Полингу, которые положены в ос- ву выражений (4) — (7). Так, вычисляя по формуле (8) средний радиус иона в кристал- KF, мы найдем $r = 1{,}34$ Å вместо $r = 1{,}34_5$ Å, получающегося как среднее значение радиусов иона K^+ (1,33 Å) и иона F^- (1,36 Å).

*** Подставляя в (4) радиус иона аммония, приводимый Полингом [21], 1,48 Å, я теплоты гидратации мы получаем значение 177,0 ккал, практически точно сов- дающее с значением, полученным из теплот образования иона NH_4^+ в растворе и газовой фазе (176,5 ккал). Близкое значение получается также из радиуса $_{NH_4^+} = 1{,}43$ Å, принятого К. П. Мищенко [5] и Б. В. Некрасовым [22] (179,0 ккал).

что погрешность вычисляемых по формуле (4) относительных теплот гидратации составляет несколько килокалорий и, повидимому, значительно (в несколько раз) меньше абсолютной величины разности между предельными и средним значениями величины H.

Заметим, что (4), (6) приближенно применимы также для расчета относительных теплот гидратации ионов элементов, принадлежащих к главным подгруппам второй и третьей групп периодической системы, если только в левой части этих формул вместо H_{M^+} поставить $H_{M^+}:n^2$, где n — заряд соответствующего иона. Однако погрешность вычисленных по этим формулам значений $H_{M^{n+}}$ достигает 3—4%. Теплоты гидратации ионов элементов побочных подгрупп закономерностям (4) и (6) не подчиняются.

Возможность приближенного определения относительных теплот гидратации ионов, заключающаяся в формулах (4) и (5), может быть также использована для приближенной оценки различных энергетических характеристик атомов, молекул и кристаллов. Приведем следующие примеры.

Из полученной в результате рентгенографического исследования NaOH постоянной кристаллической решетки $a = 5{,}00$ Å при помощи радиуса иона Na^+, равного 0,95 Å, может быть вычислен радиус иона HO^-, $r = 1{,}55$ Å. При помощи этого значения на основании формулы (5) мы находим относительную теплоту гидратации HO^-, равную —2 ккал, и на основании (1) при помощи известной теплоты образования гидроксила в растворе [10], $\Delta H_{HO^-_{aq}} = -54{,}96$ ккал, — теплоту образования иона HO^- в газовой фазе, $\Delta H_{HO^-} = -57$ ккал. Из последней величины и теплоты образования радикала HO в газовой фазе, $\Delta H_{HO} = 10{,}1$ ккал [10], по формуле $E_{HO} = \Delta H_{HO} - H_{HO^-}$ вычисляем сродство к электрону гидроксила $E_{HO} = 67$ ккал. Из всех значений E_{HO}, приводимых различными авторами, заключающихся в пределах 40—88 ккал [11], наиболее близким к найденному нами является значение 66 ккал, получающееся из равновесия $e + HO \rightleftarrows HO^-$ в водородо-воздушных пламенах [23].

В качестве второго примера рассмотрим вопрос о сродстве молекул спиртов к протону, P_{ROH}. Этот вопрос имеет важное значение в связи с вопросом о форме существования ионов карбония (R^+) в водных растворах. Из кругового процесса

$$\begin{array}{ccc} (H_2OR^+)_{alc} + (H_2O)_{alc} & \xrightarrow{Q} & (ROH)_{жидк} + (H_3O^+)_{alc} \\ \downarrow S_{H_2OR^+} + S_{H_2O} & & \uparrow -\lambda_{ROH} - S_{H_3O^+} \\ H_2OR^+ + H_2O & \xrightarrow{P_{ROH} - P_{H_2O}} & ROH + H_3O^+ \end{array}$$

мы получаем следующее равенство:

$$P_{ROH} = P_{H_2O} + (S_{H_3O^+} - S_{H_2OR^+}) - (S_{H_2O} - \lambda_{ROH}) - Q, \tag{9}$$

связывающее сродство к протону молекулы спирта ROH со сродством к протону молекулы H_2O. Здесь $S_{H_3O^+}$ и $S_{H_2OR^+}$ — теплоты сольватации ионов H_3O^+ и H_2OR^+ в спирте, S_{H_2O} — теплота растворения воды в спирте и λ_{ROH} — теплота испарения спирта.

Для определения Q можно воспользоваться данными по диссоциационному равновесию в водно-спиртовых растворах. Константа равновесия

$$(H_2OR^+)_{alc} + (H_2O)_{alc} \rightleftarrows (ROH)_{жидк} + (H_3O^+)_{alc},$$

$$K = \frac{(H_2OR^+)_{alc}(H_2O)_{alc}}{(H_3O^+)_{alc}},$$

а измерена при различных температурах для случая метилового рта [24]. Температурная зависимость хорошо передается формулой

$$K = 9{,}24 \cdot 10^2 e^{-4800/RT}$$

Следовательно, при $R = CH_3$. $Q = 4{,}8$ ккал. Температурная зависимость константы равновесия для других спиртов неизвестна. Измерены ько значения K при 25°C для этилового и н-бутилового спиртов [25]: 9 (C_2H_5OH) и 0,033 (н.C_4H_9OH). Если предположить, что энтропий- множитель константы K для этих спиртов имеет то же значе, что и для метилового спирта, то для величин Q найдем ккал (C_2H_5OH) и 6,0 ккал (н.C_4H_9OH).

При вычислении сродства к протону молекул спиртов мы исходим из ующих допущений. Измерения теплот образования различных солей ислот в водных и спиртовых растворах (при бесконечном разведении) зывают, что теплоты сольватации различных ионов в метиловом и ловом спиртах лишь на несколько килокалорий отличаются от теп- гидратации этих ионов [26, 10]. Поэтому входящую в (9) разность $_{+} - S_{H_2OR^+}$ мы можем заменить разностью теплот гидратации ионов и H_2OR^+, допуская при этом погрешность не более 1—2 ккал. ю так же величина S_{H_2O} может быть положена равной теплоте ис- ния воды λ_{H_2O}.

Вычисляя относительные теплоты гидратации ионов $H_2OCH_3^+$, $H_2OC_2H_5^+$ O н.$C_4H_9^+$ при помощи изложенного выше метода, мы получаем следуе значения: 162, 155 и 147 ккал*. При помощи этих значений, исленных ранее теплоты гидратации гидроксония (стр. 1269), и чин Q и табличных значений величин λ_{H_2O} и λ_{ROH} для разно- $P_{ROH} - P_{H_2O}$ мы находим

Спирт	CH_3OH	C_2H_5OH	н.C_4H_9OH
$P_{ROH} - P_{H_2O}$	20,5	28,0	37,5

тавляя сюда величину $P_{H_2O} = 188{,}6$ ккал (см. сноску ** на стр. 1269), дим $P_{ROH} = 209{,}0$ (CH_3OH), 216,5 (C_2H_5OH) и 226,0 (н. C_4H_9OH) ккал.

Из полученных значений сродства к протону молекул спиртов можно и также сродство молекулы воды к соответствующим ионам карбония. ствительно, ввиду того что ион H_2OR^+ может быть получен как м присоединения протона к молекуле спирта, так и путем присоения R^+ к молекуле воды [27], мы будем иметь следующее соотноe между величиной P_{ROH} и сродством H_2O к иону карбония (C_{H_2O}):

$$C_{H_2O} = P_{ROH} + \Delta H_{H_2O} - \Delta H_{ROH} + \Delta H_{R^+} - \Delta H_{H^+}. \quad (10)$$

тавляя сюда найденные выше значения сродства к протону молекул тов, известные из табличных данных теплоты образования

При определении относительной теплоты гидратации иона $H_2OCH_3^+$ (162 ккал) естве нижнего предела взято значение, получающееся из формулы (4) при по- среднего радиуса изоэлектронной молекулы CH_3NH_2 (159 ккал). Верхний предел лен при помощи радиуса иона PH_4^+, принятого равным 1,84 Å.

тносительные теплоты гидратации ионов $H_2OC_2H_5^+$ и H_2O $C_4H_9^+$ вычислялись помощи средних радиусов изоэлектронных молекул $C_2H_5NH_2$ и н.$C_4H_9NH_2$ (нижпредел) и радиусов ионов $H_2OCH_3^+$ и $H_2OC_2H_5^+$ (верхний предел).

воды, спиртов и протона (в газовой фазе) [9], а также теплоты обра-вания ионов R^{+}*, для величины C_{H_2O} находим 95 (CH_3^+), 74($C_2H_5^+$) 57(н.$C_4H_9^+$) ккал.

ВЫВОДЫ

Предложена система относительных теплот гидратации ионов, осн-ванная на общепринятой системе теплот образования ионов в раство в которой теплота образования иона водорода в разбавленном раств принимается равной нулю.

На основе зависимости теплоты гидратации иона от его радиуса в-числены теплоты гидратации некоторых алкоксониевых ионов, сродс к протону молекул простейших спиртов и сродство молекулы воды к не-торым ионам карбония.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
25. XI. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Klein u. E. Lange, Zs. Elektrochem., 43, 570, 1937.
2. Дж. Бернал и Р. Фаулер, Усп. физ. наук, 14, 586, 1934.
3. Е. Н. Гапон, Журн. физ. химии, 22, 233, 1948.
4. W. M. Latimer, K. S. Pitzer a. C. M. Slansky, Journ. Chem. Ph 7, 108, 1939.
5. К. П. Мищенко, Журн. физ. химии, 26, 1736, 1952.
6. а) А. Ф. Капустинский, С. И. Дракин и Б. М. Якушевск Журн. физ., химии, 27, 433, 1953; б) С. И. Дракин и Б. М. Якуш ский, Журн. физ. химии, 27, 1636, 1953.
7. Е. Ланге и К. П. Мищенко, Zs. phys. Chem., A1, 49, 1, 1930.
8. В. А. Плесков, Усп. химии, 16, 254, 1947.
9. H. Strehlow, Zs. Elektrochem., 56, 119, 1952.
10. Selected values of chemical thermodynamic properties, Washington, 1952.
11. H. O. Pritchard, Chem. Rev., 52, 529, 1953.
12. McCallum a. J. E. Mayer, Journ. Chem. Phys, 11, 56, 1943.
13. P. M. Doty a. J. E. Mayer, Journ. Chem. Phys., 12, 323, 1944.
14. Н. И. Ионов, ЖЭТФ, 18, 174, 1948.
15. J. L. Franklin, Trans. Farad. Soc., 48, 443, 1952.
16. E. J. W. Verwey, Rec. trav. chim., 61, 127, 1942.
17. W. E. Bleick, Journ. Chem. Phys., 2, 160, 1934.
18. J. Sherman, Chem. Rev., 11, 93, 1932.
19. M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes, Berlin, 1923, стр. 747.
20. Ван-Аркель и де-Бур, Химическая связь с электростатической то зрения, 1935.
21. Л. Полинг, Природа химической связи, Госхимиздат, М.— Л., 1947.
22. Б. В. Некрасов, цитировано по [5].
23. H. Smith a. T. M. Sugden, Proc. Roy Soc., A211, 31, 58, 1952.
24. A. T. Williamsona C. N. Hinshelwood, Trans. Farad. Soc., 1145, 1934; H. A. Smith, Journ. Amer. Chem., Soc., 61, 254, 1939.
25. H. Goldsmith, Zs. phys. Chem., 89, 129, 1915; 108, 121, 1924; L. S. G a. J. M. Kolthoff, Journ. Amer. Chem. Soc., 62, 1494, 1940.
26. К. П. Мищенко, Acta phys. chim. URSS, 3, 693, 1935; C. M. Slans Journ. Amer. Chem. Soc., 62, 2430, 1940.
27. R. A. Ogg, Journ. Amer. Chem. Soc., 61, 1946, 1939.
28. Mitchell a. Coleman, Journ. Chem. Phys., 17, 44, 1949; McDow a. Warren, Disc. Farad. Soc., 10, 53, 1951.
29. D. P. Stevenson a. J. A. Hipple, Journ. Amer. Chem. Soc., 64, 1 1942.
30. D. P. Stevenson, Trans. Farad. Soc., 49, 867, 1953.

---

* Из масс-спектрометрических измерений для теплоты образования ионов CH $C_2H_5^+$ в газовой фазе получаются следующие значения: 263 ± 1 ккал [28] и 22 ккал [29]. Из этих значений с использованием теплоты образования иона н.C равной 202 ккал [30], путем экстраполяции для теплоты образования иона н.C получается значение 188 ккал.

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ

III. ИЗУЧЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ В СТРУКТУРЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ С ТЕМПЕРАТУРОЙ

В. А. Каргин и Г. С. Маркова

сследованиями структурных, механических и термодинамических тв полимеров были установлены основные представления о молекум процессе кристаллизации полимеров и объяснены некоторые замерности этого процесса [1]. Изучение поведения и свойств кристалских полимеров подтвердило наличие в них фазовых переходов, вождающихся резкими изменениями ряда свойств полимеров, о: плотности, теплоемкости механических свойств, структуры и т. д. опубликованных работах проводилась аналогия между свойствами едением кристаллов низкомолекулярных веществ, с одной стороны, имерными кристаллами,—с другой [2]. Однако последующее исслелие кристаллических полимеров установило ряд существенных отлимежду полимерными кристаллами и кристаллами низкомолекулярвеществ. Тем самым возникла необходимость дополнительного исслеия свойств полимерных кристаллов.

результате изучения процессов деформации и релаксации кристалских полимеров обнаружен своеобразный процесс перестройки полиых кристаллов под действием внешнего усилия (процесс рекристалции). Явление рекристаллизации специфично для кристаллических мерных веществ и подобно фазовому превращению в кристаллах [3]. были исследованы процессы обратимой высокоэластичной деформ, развивающиеся в пределах самих кристаллов без существенного ения структуры.

елью данной работы является исследование структур полимерных тв в широком температурном интервале, что служит продолжением опубликованных работ, в которых был указан ряд отличий между аллами низко- и высокомолекулярных веществ [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ами были исследованы электронографическим методом образцы гутчи, полиэтилена, полиамида (6—4) (из гексаметилендиамина и адиовой кислоты), полиметилметакрилата, полистирола и полихлорви-. Образцы приготовлялись в виде очень тонких пленок на воде испаем растворителя из раствора.

ленки гуттаперчи приготовлялись на поверхности воды при комнатемпературе из раствора в смеси равных объемов бензола и бензина; ный продукт был очищен экстракцией в ацетоне.

ленки полиэтилена получались из технического продукта (молекуый вес около 20 000) на поверхности воды при 80—85° из раствора нзине.

ленки полиамида получались из технического продукта молекулярвеса 20 000 из раствора в метакрезоле на поверхности воды.

бразцы полиметилметакрилата, полистирола и поливинилхлорида чались соответственно из растворов в дихлорэтане, смеси бензола зина и циклогексаноне. Дополнительная очистка полимеров не пролась.

Полученные пленки вылавливались на платиновые сетки на подло из денитрованной целлюлозы. Пленка денитрованной целлюлозы б получена обработкой пленки ни целлюлозы в 5% водно-спирто растворе NaHS.

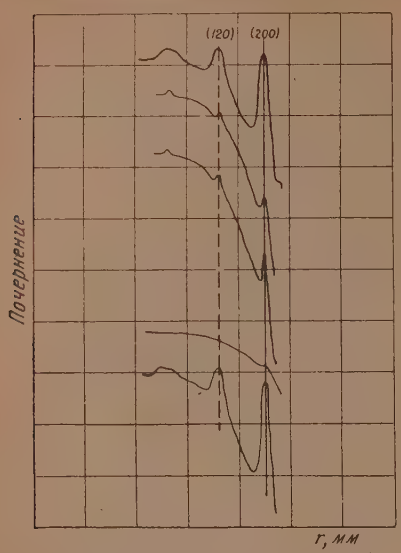


Рис. 1. Микрофотометрические кривые интенсивности рассеяния образца гуттаперчи при разных температурах. На ординате дано относительное почернение

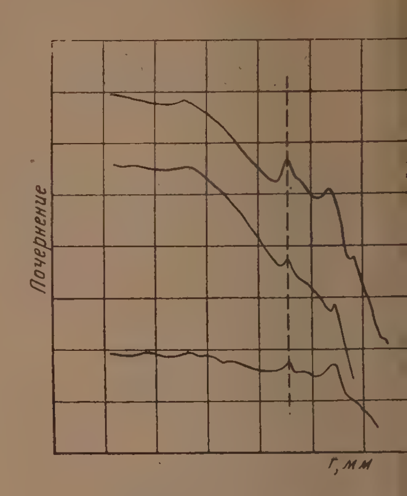


Рис. 2. Микрофотометрические кр интенсивности рассеяния образца і амида при разных температурах. ординате дано относительное почерн

Съемка электронограмм производилась при помощи электроног ЭМ-4 системы ГОИ с рабочим напряжением 40 kV и расстоянием от об та до фотопластинки 350 мм. Межило стные расстояния рефлексов рассчит лись по формуле $d = L\lambda/r$; стандар снимки получались с образца NaCl, готовленного напылением соли в ваку на коллоксилиновую подложку. Оц интенсивности рефлексов проводи визуально.

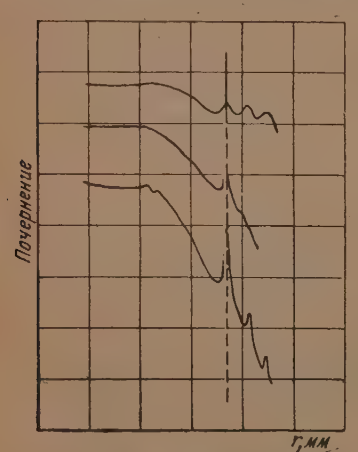


Рис. 3. Микрофотометрические кривые интенсивности рассеяния образца полиэтилена при разных температурах. На ординате дано относительное почернение

Нагрев образцов осуществлялся в циальном нагревателе непосредствен электронографе. Образцы исследуемы веществ помещались на рамке внутри гревателя; нагрев камеры происходи счет теплоизлучения. Температура разцов контролировалась термопа (медь-константан), помещенной в медного блока нагревателя. Предв тельно было проведено калибрирова нагревателя при помощи двух термо помещенных в центре нагревателя на сте образцов и в теле нагревателя. К брирование было проведено на вещес с известными температурами плавлен Сквозное отверстие в нагревателе совпадало с отверстием в рамк которой помещался исследуемый препарат. Это позволяло вести наб дения за веществом в процессе нагрева.

ромер электронограмм производился на горизонтальном компара- ИЗА-2, микрофотометрирование электронограмм осуществлялось егистрирующем микрофотометре системы Цейсс. Результаты измере- приведены в табл. 1—4, на рис. 1—3 — кривые микрофотомет- вания.

Гуттаперча

ектронограммы нерастянутых пленок состоят из ряда резких колец . 1). Межплоскостные расстояния, соответствующие кольцам на тронограммах, согласуются с рас- нными по ромбической ячейке мерами: a=7,82 Å, b=11,86 Å, ,7A и соответствуют известным тературе данным для β-формы перчи.

ервоначально нагрев образцов одит к некоторому падению ин- вности дальних рефлексов и ению интенсивности остальных ексов. Наблюдается некоторое бление общего фона диффузного яния, что, повидимому, сви- ьствует об эффекте снятия яжений в образце (эффект «от- »). Последующий нагрев приво- возрастанию фона диффузного яния.

Таблица 1

Гуттаперча нерастянутая

№ кольца	Интенсивность	d, Å	hkl
1	сл.	5,93	020
2	о. слн.	4,71	120
3	о. слн.	3,90	200
4	слн.	2,97	040
5	слн.	2,77	140
6	ср.	2,37	050
7	слн.	1,96	060
8	слн.	1,92	160
9	о. сл.	1,76	411

интервале температур вблизи температуры плавления кристалли- ой фазы (около 56° C) обнаружено обострение рефлексов (120) и (200) сохранении положения максимумов интенсивности рефлексов (рис. 1). нейшее повышение температуры приводит к быстрому исчезновению резких рефлексов; дифракционная картина соответствует картине фной гуттаперчи. Исходная картина восстанавливается после мед- ого охлаждения образца. Восстановление дифракционной картины ывает на то, что в процессе плавления полимера не происходит необ- мого процесса разрушения кристаллической решетки под действием тронного пучка. Обострение некоторых рефлексов вблизи темпера- плавления гуттаперчи и восстановление исходной картины диффрак- после охлаждения свидетельствуют о том, что процесс не является ствием только «отжига» образца.

Полиэтилен и полиамид (6—4)

лектронограммы нерастянутых пленок полиэтилена соответствуют ым, имеющимся в литературе. Все рефлексы хорошо индицируются

Таблица 2

Полиэтилен нерастянутый

ьца	Интенсивность	d, Å	hkl	№ кольца	Интенсивность	d, Å	hkl
	о. слн.	4,13	110	11	о. сл.	1,68	311
	ср.	3,73	200	12	сл.	1,61	130
	о. сл.	2,98	210	13	о. сл.	1,51	230
	о. слн.	2,48	020	14	о. сл.	1,45	510
	о. сл.	2,35	120	15	сл.	1,39	031
	сл.	2,26	011	16	о. сл.	1,30	231
	сл.	2,17	111	17	о. сл.	1,27	002
	сл.	2,09	201	18	сл.	1,21	112
	сл.	1,94	211	19	сл.	1,10	312
	сл.	1,73	121				

по ромбической ячейке с параметрами решетки: $a = 7{,}47$ Å, $b = 4{,}97$ Å, $c = 2{,}53$ Å. Значения межплоскостных расстояний, соответствующих кольцам на электронограммах, приведены в табл. 2 и 3. Индицирование электронограмм полиамида (6—4) не проведено.

При нагреве пленок полиэтилена и полиамида наблюдаются изменения диффракционных картин, в основном подобные изменениям, описанным ранее в случае гуттаперчи. Так, вблизи температур плавления полиэтилена и полиамида наблюдается обострение некоторых рефлексов, постепенное исчезновение более дальних рефлексов и возрастание общего диффузного фона (рис. 2, 3).

При нагреве образцов выше их температур плавления диффракционные картины состоят из трех диффузных колец, характерных для картин рассеяния от аморфных полимеров.

Исходные картины рассеяния как в случае полиэтилена, так и в случае полиамида восстанавливаются после охлаждения полимеров из расплава.

Таблица 3

Полиамид (6—4) нерастянутый

№ кольца	Интенсивность	d, Å
1	о. слн.	4,34
2	сл.	3,70
3	слн.	2,34
4	ср.	2,17
5	слн.	1,94
6	сл.	1,73
7	сл.	1,59
8	сл.	1,47
9	ср.	1,20
10	ср.	1,17

Полиметилметакрилат, полистирол, поливинилхлорид

Электронограммы нерастянутых пленок указанных полимеров состоят из нескольких диффузных колец (табл. 4). При нагреве пленок выше температуры размягчения полимеров нами не обнаружено существенных изменения картин рассеяния как по положению максимумов интенсивности рефлексов, так и по соотношению интенсивностей и полуширины рефлексов. Это подтверждает отсутствие как фазового перехода, так и

Таблица 4

Вещество	Средние значения периодов идентичности, Å			
Полистирол	4,46	—	2,03	1,14
Полихлорвинил . . .	5,15	3,60	2,21	1,57
Полиметилметакрилат	6,68	2,83	2,10	1,13

каких-либо существенных структурных изменений при плавлении исследованных нами аморфных полимеров.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Таким образом для ряда кристаллических полимеров установлен фазовый переход, сопровождающийся заменой дальнего порядка в расположении молекулярных цепей на ближний порядок, аналогичный порядку в жидкости. Показано резкое изменение диффракционных картин в узком интервале температур, заключающееся в исчезновении дальних рефлексов, перераспределении относительной интенсивности и обострении отдельных рефлексов.

Возрастание тепловых колебаний, а следовательно, и гибкости полимерных цепей с температурой, повидимому, облегчает перестройку по

ного кристалла и повышает совершенство его кристаллической структ[у]ры. Это явление специфично для всех исследованных нами кристалли[чес]ких полимеров и отличается от явления плавления кристаллических [низ]комолекулярных веществ, для которых повышение температуры [наг]рева приводит к возрастанию тепловых колебаний атомов в кристалле [и] тепловому расширению интерференционных линий.

[В]есьма существенным обстоятельством является установленная нами [обра]тимость структурной картины при нагреве выше температуры плав[лен]ия кристаллической фазы полимера и последующем охлаждении рас[пла]ва. Можно было предполагать, что отличие полимерных кристаллов [от к]ристаллов низкомолекулярных веществ обусловлено кинетическими [затр]уднениями, связанными с упорядочением больших молекулярных [цеп]ей, и что повышение температуры просто приводит к увеличению ско[рост]и процессов упорядоченного расположения молекулярных цепей. [Одн]ако мы видим, что при последующем охлаждении порядок в кристалле [вно]вь уменьшается, хотя с кинетической точки зрения он должен был бы [не у]меньшаться, а увеличиться. Следовательно, своеобразие кристалли[чес]ких образований полимеров связано со своеобразием равновесных [их] кристаллов, построенных из отдельных звеньев больших молекул, [а н]е только с кинетическими затруднениями процесса кристаллизации.

ВЫВОДЫ

[1]. Проведено электронографическое исследование при различных тем[пера]турах образцов полиэтилена, гуттаперчи, полиамида (6—4), полиме[тилм]етакрилата, полистирола и поливинилхлорида.

[2]. Для всех исследованных кристаллических полимеров установлен [фаз]вый переход. Подтверждено отсутствие фазового превращения для [пол]иметилметакрилата, полистирола и поливинилхлорида в интервале [тем]ператур выше температуры размягчения полимеров.

[3]. Обнаружено обострение ряда рефлексов на диффракционных кар[тина]х, происходившее при температурах, близких к плавлению поли[мер]ных кристаллов, и установлена обратимость структурных картин при [посл]едующем охлаждении. Полученные данные указывают на специфи[чес]кое строение полимерных кристаллов.

Физико-химический
[ин]ститут им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
8.XII.1954

ЛИТЕРАТУРА

[1.] П. Александров, Труды Первой и Второй конференций по высокомолеку[л]ярным соединениям, 1945, стр. 7—9; Е. Е. Лысенко, Журн. техн. физики [1]0, 1151, 1651, 1940.
[2.] W. Bunn, Trans. Farad. Soc., 35, 482, 1939; A. Charlesby, Proc. Roy. [S]oc., 57, 496, 1945.
[3.] А. Каргин, Т. И. Соголова, Журн. физ. химии, 27, 1208, 1213, [1]953; ДАН, 88, 867, 1953.
[4.] А. Каргин, Г. С. Маркова, Журн. физ. химии, 27, 1236, 1953.

ПРЕВРАЩЕНИЕ СЕРНЫХ СВЯЗЕЙ В ВУЛКАНИЗАТАХ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Н. Н. Тихомирова и А. С. Кузьминский

Вулканизация каучука — важнейший технологический процесс фор мирования резины. В настоящее время общепринятыми являются пред ставления, согласно которым линейные молекулы каучука в процесс вулканизации связываются друг с другом одним или несколькими ато мами серы с образованием пространственных трехмерных структур Поэтому изучение свойств серных связей вулканизатов, установлени факторов, определяющих преимущественное образование того или иног типа серных связей, представляет значительный практический и теорети ческий интерес.

Однако число работ, посвященных этому вопросу, весьма ограничено В работах [1—8] показано, что серные связи вулканизатов способны рас падаться и перегруппировываться как при термическом, так и при меха ническом воздействиях. В обширном исследовании [9] рассмотрена воз можность взаимодействия полисульфидной серы вулканизата с радика лами ускорителя (например, тиурама). На основании данных этих рабо можно утверждать, что те необратимые изменения в структуре вулкани затов, которые наблюдаются при их старении, в значительной мере обус ловлены превращением серных связей.

В настоящей работе мы поставили перед собой цель — разработат метод оценки степени лабильности серных связей в вулканизатах и иссле довать влияние различных факторов на структуру серной сетки вулкани затов. Исследования проводились с применением радиоактивного изотоп серы S^{35}.

РЕАКЦИЯ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА СЕРЫ В ВУЛКАНИЗАТАХ

В работе [10] было показано, что в органических полисульфидах тип $R_1 - S - S_n - S - R_2$, где R_1 и R_2 — алифатические радикалы, в реак циях изотопного обмена могут участвовать только средние атомы серы атомы серы, непосредственно связанные с углеродом, не способны прини мать участие в реакциях изотопного обмена. Представляло интерес выяс пить, будет ли наблюдаться реакция изотопного обмена в вулканизатах содержащих полисульфидную серу. Опыты по изотопному обмену был проведены с ненаполненным вулканизатом на основе технического N бутадиенового каучука (СКБ) следующего состава (в вес. ч. н 100 вес. ч. каучука): стеариновая кислота — 2, окись цинка — сера — 6, дифенилгуанидин (ДФГ) — 1. Вулканизат, приготовленны с активной серой (удельная активность серы 0,2 mCu/г) в течение 50 ча подвергали экстракции ацетоном для удаления свободной серы. Зате в образец этого вулканизата набуханием его в бензоле вводили свободну неактивную серу. После удаления бензола образец выдерживали опре ленное время в атмосфере азота при заданной температуре. По окончани опыта измеряли активность свободной и связанной серы образца вулка низата в виде сульфата бария. Опыты, проведенные при трех температур 100, 120 и 143°, показали, что между свободной и связанной серой в у ловиях опыта происходит интенсивный обмен. Эти данные, конечно, н достаточны для заключения о механизме реакции обмена между свобо

с связанной серой в вулканизате, однако, несомненно, сам факт нали- реакции обмена подтверждает возможность разрыва и восстановле- серных связей при тепловой обработке вулканизатов.

ТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ОБРАЗОВАНИЕ ПОДВИЖНЫХ СЕРНЫХ СВЯЗЕЙ ВУЛКАНИЗАТОВ

ами были рассмотрены факторы, влияющие на образование подвиж- легко распадающихся и восстанавливающихся серных связей при анизации каучука. С этой целью была применена несколько изменен- методика, предложенная в работе [9]. Методика сводилась к следую- : на образец вулканизата (диаметр образца — 30 мм, толщина об- а — 1 мм), приготовленного с активной серой и экстрагированного оном для удаления свободной серы, накладывали пленку толщиной мм такого же вулканизата, но приготовленного с неактивной серой. пленки плотно поджимались на ручном прессе, при этом особое вни- е уделялось удалению пузырьков воздуха из пространства между я пленками. Толщина верхней активной пленки была достаточна полного поглощения β-излучения серы S^{35}. Поэтому начальный о активности торцевым счетчиком со стороны верхней неактивной ки составлял 30—40 имп./мин. Из всех последующих замеров эта вность вычиталась, как активность фона. Приготовленный таким зом образец термостатировали при заданной температуре (в интер- от 100 до 150° С) в атмосфере азота и через определенные промежутки ени измеряли активность со стороны верхней пленки. При этом по нагревания активность последней нарастала. В этих опытах иссле- лись вулканизаты, приготовленные на основе технического Na-бу- енового каучука (СКБ), отличающиеся вулканизующими группами. ав вулканизатов в весовых частях на 100 вес. ч. каучука приведен 5. 1.

Таблица 1

Ингредиенты	Тип вулканизата		
	I	II	III
СКБ	100,0	100,0	100,0
Стеариновая кислота	2,0	2,0	2,0
Окись цинка	5,0	5,0	5,0
Сера	6,0	3,0	2,0
Дифенилгуанидин	1,0	—	—
Меркаптобензотиазол (каптакс)	—	1,0	—
Тетраметилтиурамдисульфид (тиурам)	—	—	0,1

езультаты исследований приведены на рис. 1 в координатах i — t, — время нагревания в часах, а i — относительная активность, рав- отношению I/I_0, где I — активность верхней пленки в данный момент ени, I_0 — исходная активность вулканизата, приготовленного с ра- ктивной серой.

Появление активности в верхней неактивной пленке можно объяснить ующим образом. Поскольку в наших образцах экстракцией была уда- вся свободная сера, появление активности в верхней пленке может изойти только за счет диффузии свободной активной серы, образовав- ся при тепловом разрыве полисульфидных связей вулканизата. Из- ю, что при термическом распаде органических полисульфидов (130—) выделяется свободная сера [11]. Свойства полисульфидных связей, енные на простых модельных соединениях, могут быть перенесены

на полисульфидные связи, образующиеся при вулканизации каучук
Поэтому можно предполагать, что при тепловой обработке серных вулк
низатов полисульфидные связи также разрываются с выделением сер

Из рис. 1 видно, что исследованные вулканизаты отличаются друг
друга как по начальной скорости нарастания i, так и по предельному зн
чению $i_{пред}$. Следует отметит
что значения $i_{пред}$ для одно
и того же вулканизата п
разных температурах совпа
ют. Для низких температ
(100—120°) время достижен
этих предельных значений зн
чительно больше, и соответс
вующие точки на графиках
отложены.

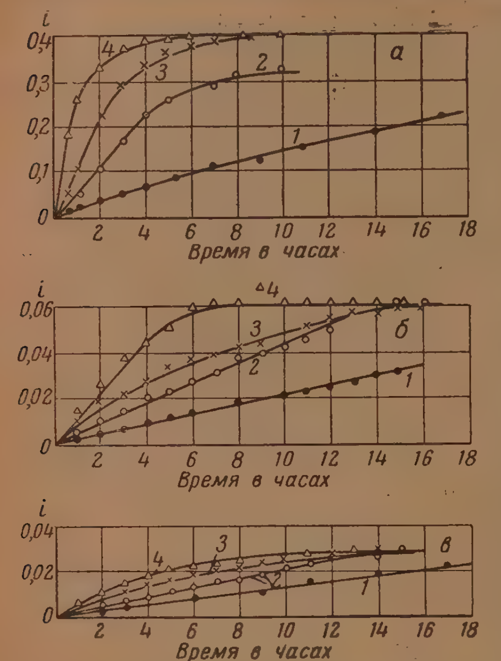
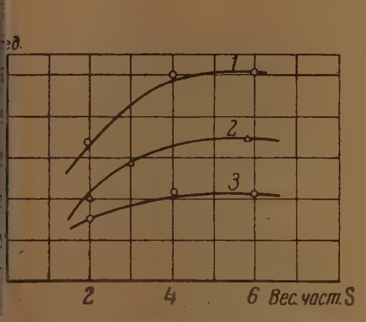


Рис. 1. Диффузия серы, образовавшейся при тепловом разрыве серных связей вулканизатов различной структуры. *а* — вулканизующая группа: 1,0 вес. ч. дифенилгуанидина + 6,0 вес. ч. серы; *1*—100°, *2*—120°, *3*—140°, *4*—150°; *б* — вулканизующая группа: 1,0 вес. ч. каптакса + 3,0 вес. ч. серы; *1*—120°, *2* — 130°, *3*—140°, *4* — 150°; *в* — вулканизующая группа: 0,1 вес. ч. тиурама + 2,0 вес. ч. серы; i — относительная активность, t — время нагревания в часах

В том случае, если бы в
активная сера в нижней пл
ке вулканизата находилась
свободном состоянии, предел
ное значение i определялось
только отношениями толщин
разцов и должно было бы
равно $I_0 d/(d + l)$, где d и l
толщины нижней и верхн
пленок. В нашем случае, ког
$d = 1{,}0$ мм, а $l = 0{,}3$ мм, э
отношение равно примерно 0
Как видно из приведенных кр
вых рис. 1, это предельное зн
чение ни в одном случае не
стигается, несмотря на каж
щееся достижение равновес
Это свидетельствует о то
что в исследованных вулкан
затах имеются серные свя
различной природы, резко
личающиеся по прочности. П
этому, когда при температур
порядка 100—150° уже практ
чески достигается равновесн
распределение активной се
за счет менее прочных связе
более прочные связи еще не разрываются в сколько-нибудь заметн
количестве. Таким образом величина наблюдаемого предельного зна
ния i определяется содержанием лабильных серных связей, т. е. связ
способных распадаться в данных условиях.

Мы попытались оценить сравнительное содержание лабильных серн
связей в различных вулканизатах путем определения предельного зна
ния i. На рис. 2 показана зависимость величины $i_{пред}$ от содержания се
в исходных неэкстрагированных вулканизатах. Кривая *1* получена
вулканизатов с дифенилгуанидином в качестве ускорителя, кривая *2*
для вулканизатов с каптаксом, кривая *3* — для вулканизатов с тиу
мом. Значения $i_{пред}$ для всех этих вулканизатов определялись при те
пературе 140°. Из рассмотрения этой зависимости можно придти к следу
щим заключениям: 1) независимо от природы ускорителя, во всех вул
низатах имеются лабильные, легко поддающиеся разрыву серные свя
2) количество подвижных серных связей определяется природой уско
теля; исследованные вулканизаты располагаются в следующий ряд в

[та]ке убывания относительного содержания этих связей: вулканизат [с ди]фенилгуанидином и серой, вулканизат с каптаксом и серой, вулкани[зат с] тиурамом и серой; 3) при малом содержании серы для всех трех вул[кан]изатов значение $i_{пред}$ невелико и быстро увеличивается по мере повы[шен]ия содержания серы до ~ 4 вес. ч. Это свидетельствует о том, что [чем] больше серы (до 4 вес. ч.), тем больше относительное количество [лаб]ильно связанной серы. Для вулканизатов с большим исходным содер[жан]ием серы (> 4 вес. ч.) относительное количество лабильно связан[ной] серы не меняется при повышении исходного содержания серы. Эти [зако]номерности слабее всего выражены для вулканизатов с тиурамом, [к]оторых содержание лабильных серных связей весьма незначительно.



[Рис.] 2. Зависимость предельного зна[чен]ия $i_{пред}$ от общего содержания серы [в ву]лканизатах. 1 — ускоритель дифе[нил]гуанидин; 2 — ускоритель каптакс, 3 — ускоритель тиурам

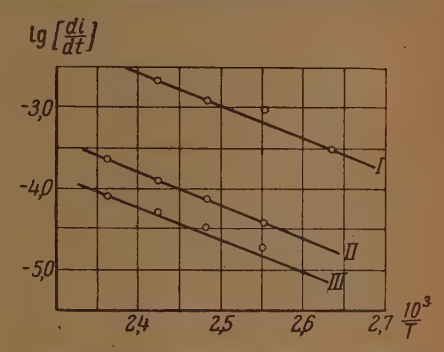


Рис. 3. Температурная зависимость скорости диффузии серы. *1* — вулканизат с вулканизующей группой 1,0 вес. ч. дифенилгуанидина +6,0 вес. ч. серы; *II* — вулканизат с вулканизующей группой 1,0 вес. ч. каптакса + 3,0 вес. ч. серы; *III* — вулканизат с вулканизующей группой 0,1 вес. ч. тиурама + +2,0 вес. ч. серы

По данным о скорости нарастания i для вулканизатов типа I, II, III [(см.] табл. 1) была рассчитана эффективная энергия активации процесса. [Он]а оказалась одинаковой для всех трех вулканизатов и равной прибли[зит]ельно 8500 кал/моль (рис. 3). Столь низкое значение энергии активации

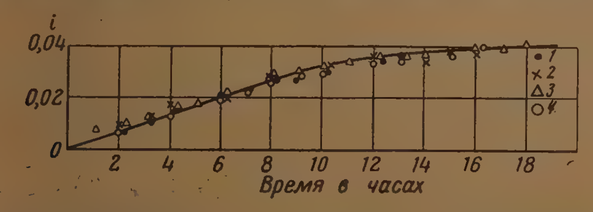


Рис. 4. Диффузия серы из вулканизата, приготовленного на основе каучука СКБ, содержащего *1* — 1,0 вес. ч. неозона; *2* — 3,0 вес. ч. неозона; *3* — 0,8 вес. ч. дифениламина; *4* — каучук, не содержащий антиоксиданта

[гов]орит о том, что в данном случае определяющей стадией является про[цес]с диффузии свободной серы, а не химическая реакция разрыва связей.

Представляло интерес выяснить влияние природы антиоксиданта и [п]роды каучука на характер образующейся при вулканизации структуры [вулканизацио]нной сетки. С этой целью были исследованы ненаполненные вулканизаты [с в]улканизующей группой 1,5 вес. ч. каптакса и 2,0 вес. ч. серы, [при]готовленные на основе Na-бутадиенового каучука СКБ, не содержа[щег]о антиоксиданта, на основе каучука, содержащего 1,0 вес. ч. нео-

зона 3,0 вес. ч. неозона и 0,8 вес. ч. дифениламина. Эти антиоксиданты были выбраны потому, что они резко отличаются друг от друга по своим ингибирующим свойствам [12]. Полученные данные приведены на рис. 4. Как видно из рисунка, для всех исследованных вулканизатов $i_{пред}$ при 140° равняется ~ 0,04, что совпадает с $i_{пред}$ вулканизата, полученного на основе технического каучука СКБ с той же вулканизующей группой. Таким образом, независимо от природы антиоксиданта, содержание подвижных серных связей в этих вулканизатах одинаково.

На примере вулканизатов, приготовленных на основе бутадиенстирольного каучука (СКС-50) с разными вулканизующими группами, показано, что изменение природы каучука может приводить к образованию серных структур с меньшим содержанием подвижных серных связей.

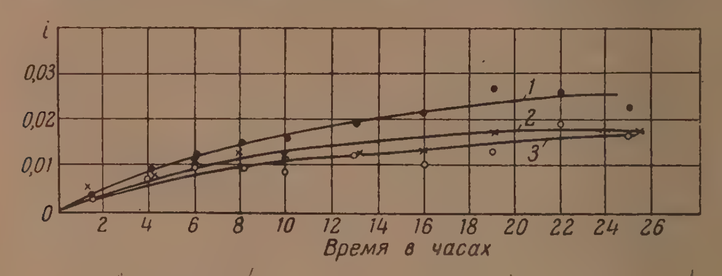


Рис. 5. Диффузия серы, образовавшейся при тепловом разрыве серных связей вулканизата на основе СКС-50. *1*—вулканизующая группа—дифенилгуанидин 1,5, сера 2,0 вес. ч.; *2* — вулканизующая группа тиурам 3,0, сера 0,5 вес. ч.; *3* — вулканизующая группа каптакс 1,5, сера 2,0 вес. ч.

Данные этих опытов приведены на рис. 5, откуда видно, что для всех вулканизатов характерно более низкое значение $i_{пред}$, по сравнению с вулканизатами на основе СКБ. Обращает на себя внимание также факт, что предельное значение i для этих вулканизатов, полученных с дифенилгуанидином, каптаксом и тиурамом в качестве ускорителей, не отличаются друг от друга.

ПРЕВРАЩЕНИЕ СЕРНЫХ СВЯЗЕЙ ПРИ ТЕПЛОВОЙ ОБРАБОТКЕ ВУЛКАНИЗАТОВ

В описанных выше опытах было показано, что при тепловой обработке вулканизатов происходит разрыв полисульфидных связей с выделением серы. С целью выяснения характера вновь образующихся связей мы поставили ряд исследований.

Таблица 2

Содержание серы в виде ZnS в процентах к общей сере

Вулканизующая группа	До прогрева	После прогрева (15 час., 140°)
Тиурам 0,1; сера 2,0	4,8	5,2
Каптакс 1,0; сера 3,0	2,2	2,3
Дифенилгуанилдин 1,5; сера 2,0 .	5,0	6,5

Согласно современным представлениям [13] в вулканизатах число дисульфидных связей пропорционально концентрации ZnS. Мы определили содержание ZnS в экстрагированных вулканизатах до и после тепловой обработки их в атмосфере азота. Как видно из данных, при

в табл. 2, во всех случаях после тепловой обработки вулканизата одается увеличение содержания ZnS.

го свидетельствует о том, что в результате тепловой обработки увеличи-я относительное содержание поперечных связей меньшей степени фидности. Следовательно, тепловая обработка вулканизата должна одить к уменьшению числа лабильных серных связей, к увеличению ней прочности серных связей вулканизата. Этот вывод был подтверж-альнейшими опытами. Мы исследовали диффузию серы при темпера-к 120—150° из экстрагированного вулканизата с вулканизующей пой 1,5 вес. ч. дифенилгуа-на + 6,0 вес. ч. серы в ку термовулканизата (каучук, прогретый в прессе при в течение 90 мин.). Во всех аях на кривых $i = f(t)$ наблю-ся максимум. Типичная кри-приведена на рис. 6. Появле-максимума можно объяснить ующим образом. В нижней ке полисульфидного вулкани-все время происходит разрыв бразование серных связей. зоначальный подъем кривой $f(t)$ в этом случае, как и в ыдущих опытах с верхними ками из того же вулканизата, объясняется образованием сво-ой серы и ее распределением путем диффузии между нижней ерхней пленками. В предыдущих опытах процесс образования ых связей проходил совершенно одинаково как в верхней, так и в ниж-

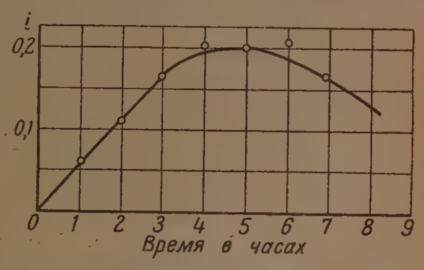
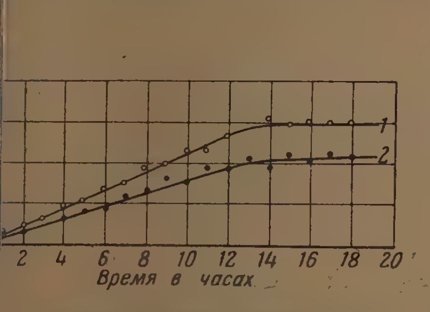


Рис. 6. Диффузия серы из экстрагированного вулканизата с вулканизующей группой 1,5 вес. ч. дифенилгуанидина + 6,0 вес. ч. серы в пленку термовулканизата при 140°



7. Диффузия серы из экстрагирован-вулканизата с вулканизующей груп-1,0 вес. ч. каптакса + 3,0 вес. ч. серы 130°. *1* — без предварительного про-а; *2* — после предварительного про-грева при 130° в течение 15 час.

Рис. 8. Зависимость $i_{пред}$ от температуры вулканизации (вулканизат на основе каучука СКС-30А)

пленке, в результате чего после достижения $i_{пред}$ активность верхней нки не менялась. В случае верхней пленки из термовулканизата обра-ание серных связей в ней не происходит. Снижение i после достиже-максимума может быть объяснено только тем, что в нижней полисуль-ной пленке процесс разрыва и образования новых серных связей при-ит к постепенному увеличению числа более прочных связей и умень-ию числа лабильных связей (см. опыты по определению содержания). Поскольку это увеличение средней прочности связей не заканчи-ся с достижением максимального значения i, наблюдается обратная фузия свободной серы из термовулканизата и понижение кривой

$i = f(t)$. Фактически, в полисульфидном вулканизате под действием те-ловой обработки смещается влево равновесие:

$$S_{связ} \rightleftarrows S_{своб}.$$

Образование более прочных связей в процессе тепловой обработ-вулканизатов в случае одинаковой природы верхней и нижней плен-может быть обнаружено следующим образом. Исследуемый образец пре-варительно подвергается прогреву в атмосфере азота при 130° в течен-10—15 час. Затем такой образец испытывается обычным образом. Н-рис. 7 представлены данные по диффузии серы из предварительно пр-гретого образца с вулканизующей группой каптакс + сера, где отчетли-видно, что предварительная тепловая обработка вулканизата привод-к снижению предельного значения i (кривая *2*), т. е. к увеличению до-относительно более прочных серных связей.

Таким образом наши опыты показали, что при тепловой обработ-серных вулканизатов происходит перестройка серных структур с обра-зованием новых связей, более прочных и меньшей степени сульфидност-Поэтому температура, при которой происходит вулканизация каучук-должна иметь весьма существенное значение для характера образующей-вулканизационной структуры. Действительно, исследование вулканиза-тов на основе каучука СКС-30А с вулканизующей группой: альтакс -0,6; дифенилгуанидин — 0,75; сера — 2,0 вес. ч. показало, что с по-вышением температуры вулканизации уменьшается относительное содер-жание подвижных серных связей. На рис. 8 показана зависимость вели-чины $i_{пред}$ для этих вулканизатов от температуры вулканизации*.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что в вулканизатах имеет место обмен между свободн-и связанной серой.

2. Предложен метод оценки относительной прочности серных связе-в вулканизатах при помощи радиоактивного изотопа серы, S^{35}, по скор-сти диффузии серы между двумя пленками вулканизата и по значени-величины $i_{пред}$, характеризующей равновесное распределение активн-серы. Этим методом изучен ряд вулканизатов.

3. Тепловая обработка вулканизатов сопровождается изменением се-ных структур в сторону образования более прочных серных связей.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности
Москва

Поступила
13.XII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Л. Слонимский, В. А. Каргин, Г. Н. Буйко, Е. В. Ре-цова и М. Льюис-Риера, ДАН, **93**, 523, 1953.
2. В. А. Догадкин и З. Н. Тарасова, ДАН, 85, 1069, 1952.
3. А. С. Кузьминский и Л. И. Любчанская, ДАН, 93, 519, 195-
4. А. С. Кузьминский и Л. И. Любчанская, ДАН, 90, 409, 195-
5. А. С. Кузьминский и С. И. Басс, Журн. прикл. химии, 27, 189, 195-
6. U. Shankar, Journ. Sci. a. Ind. Res., **10A**, 263, 1951.
7. E. H. Farmyr, F. W. Hupley, Journ. Chem. Soc., 1520, 1947.
8. S. Kambara, K. Okita, Rubb. Chem., a. Techn. **25**, 209, 1952.
9. С. Е. Бреслер, В. И. Прядилова и В. Я. Хайнман, Журн. тех-физ., **24**, 4, 478, 1954.
10. Е. Н. Гурьянова, ДАН, **86**, 107, 1952.
11. G. F. Bloomfield, Journ. Chem. Soc., 1547, 1947.
12. А. С. Кузьминский и Л. Г. Ангерт, ДАН, **82**, 747, 1952.
13. R. T. Armstrong, J. R. Little, K. W. Doak, Rubb. Chem. a. Tech-**17**, 788, 1944.

---

* Эта часть работы проводилась сотрудником института В. А. Солдатовой.

) НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРОВ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЯХ С ВЫРОЖДЕННЫМ РАЗВЕТВЛЕНИЕМ ПРИ КВАДРАТИЧНОМ ОБРЫВЕ ЦЕПЕЙ

Д. Г. Кнорре

Іедавно З. К. Майзус и Н. М. Эмануэль [1] обратили внимание на образное действие добавок ацетона на реакцию окисления пропана рисутствии HBr. Ими было замечено, что ацетон, будучи добавлен эстаточном количестве в исходную смесь пропана, кислорода и HBr, ностью подавляет окисление. В то же время, будучи добавлен в тех же ичествах в эту же смесь через 10—15 сек. после начала окисления, тон не оказывает никакого действия на реакцию. Дальнейшее иссле- ание этой реакции показало, что различие в действии ацетона при авках в исходную смесь и в идущую реакцию связано с свособразным текаинем окисления пропана в присутствии HBr. Было установлено, в начальный период окисления пропана в смеси проходит быстрая отормозящаяся реакция, в ходе которой образуется некоторый про- куточный продукт. Этот продукт далее распадается мономолекуляр- инициируя цепную неразветвленную реакцию окисления пропана в тон. Добавка ацетона в исходную смесь может полностью подавить альную инициирующую реакцию, а следовательно, и весь дальнейший цесс окисления. Такая же добавка ацетона через 10—15 сек. после ала окисления, когда начальная инициирующая стадия уже прошла, может повлиять на дальнейшее развитие процесса, поскольку на вто- о стадию — неразветвленную цепную реакцию окисления пропана в тон — ацетон не действует. Таким образом резкое различие в дейст- и ацетона на окисление пропана при введении его в исходную смесь идущую реакцию объясняется существованием в этой реакции двух кроскопических стадий.

Сильное уменьшение ингибирующего действия при введении ингиби- а в идущую реакцию по сравнению со случаем введения ингибитора исходную систему наблюдалось различными авторами в ряде других иных процессов. В связи с этим представляет интерес выяснить, мо- т ли эти особенности действия ингибиторов найти объяснение в рам- к классической цепной схемы с единым на протяжении всего процесса ханизмом зарождения, развития, разветветвления и обрыва цепей, или и особенности во всех случаях являются указанием на существование суммарном процессе нескольких макроскопических стадий, каждой со им элементарным механизмом. Н. М. Эмануэль [2] проанализировал от вопрос для цепных разветвленных и неразветвленных реакций и казал, что если исходить из классической схемы развития цепного оцесса, то тормозящее действие одной и той же добавки ингибитора лжно быть практически одинаковым, независимо от времени введения гибитора в реагирующую систему. Тем самым было показано, что для их классов реакций резкое различие в действии ингибитора на исход- ю смесь и на идущую реакцию указывает на существование макро- опических стадий в процессе.

В то же время в литературе до сих пор не рассматривался вопрос о висимости действия ингибитора от времени введения его в систему

для случая реакции с вырожденным разветвлением цепей. Между тем реакциях жидкофазного окисления углеводородов, которые, согласно у вердившимся в науке представлениям, относятся к этому типу процессо такого рода зависимость некоторыми авторами наблюдалась. Так, Р бертсон и Уотерс [3] нашли, что добавки 3% фенола, бензилового спир или циклогексанола к тетралину перед окислением сильно удлиня период индукции окисления тетралина. Но то же количество этих ве ществ при введении их в идущую реакцию снижает скорость окислени соответственно только на 30; 9 и 7%.

В связи с этим, а также учитывая, что, по мнению большинства ав торов, в жидкофазном окислении обрыв цепей осуществляется путем ре комбинации свободных радикалов, в настоящей работе был проведе математический анализ действия ингибиторов в реакциях с вырожденны разветвлением при квадратичном обрыве цепей. Наиболее обоснованная наиболее принятая в литературе по окислению жидких углеводородо схема окисления имеет следующий вид:

$$RH \rightarrow R\cdot \qquad \text{(зарождение)} \qquad (1)$$

$$\left.\begin{array}{l} R\cdot + O_2 \rightarrow RO_2\cdot \\ RO_2\cdot + RH \rightarrow RO_2H + R\cdot \end{array}\right\} \text{развитие цепи,} \qquad (2)$$

$$RO_2\cdot + RO_2\cdot \rightarrow RO_2R + O_2 \qquad \text{обрыв цепи,} \qquad (3)$$

$$\left.\begin{array}{l} ROOH \rightarrow RO\cdot + \cdot OH \\ RO\cdot + RH \rightarrow ROH + R\cdot \\ \cdot OH + RH \rightarrow H_2O + R\cdot \end{array}\right\} \text{вырожденное разветвление} \qquad \begin{array}{l}(4)\\(5)\\(6)\end{array}$$

RH — исходный углеводород.

Действие ингибиторов сводится к обрыву цепи в результате взаимо действия одного из ведущих цепь радикалов с молекулой ингибитора, например, по схеме:

$$SH + RO_2\cdot \rightarrow RO_2H + S\cdot . \qquad (7)$$

где S· — малоактивный радикал, не способный продолжать цепь.

В силу наличия разветвления цепей реакция имеет автокаталитиче ский характер. Это означает, что в ходе реакции резко возрастает кон центрация свободных радикалов. Возрастает при этом и скорость квад ратичного обрыва цепей. Поскольку последняя пропорциональна квадрату концентрации активных центров, а скорость обрыва на молекулах инги битора пропорциональна их первой степени, то при одной и той же концентрации молекул ингибитора отношение скоростей обрыва на инги биторе и квадратичного обрыва путем рекомбинации радикалов в начале реакции должно быть значительно больше, чем в последующие стадии. Следовательно, можно себе представить такой случай, когда некоторая добавка ингибитора, будучи введена в исходную смесь, создаст скорость обрыва значительно бо́льшую, чем может обеспечить в начале реакции квадратичный обрыв, т. е. сильно затормозит процесс. В то же время эта же добавка, будучи введена в идущую реакцию, обеспечит допол нительный обрыв цепей, составляющий незначительную долю от того квадратичного обрыва путем рекомбинации, который имеет место в ре агирующей системе, т. е. практически не изменит скорости реакции.

Изложенные выше соображения легко подтвердить соответствующими математическими выкладками на основе приведенной схемы окисления.

Полагая концентрации RO·, R· и ·OH стационарными, мы приходим к следующей системе дифференциальных уравнений для кинетики про цесса окисления:

$$\frac{d\,[RO_2]}{dt} = w_0 + 2k_4\,[ROOH] - k_7\,[SH]\,[RO_2] - k_3\,[RO_2]^2,$$

$$\frac{d\,[ROOH]}{dt} = k_2\,[RO_2]\,[RH] - k_4\,[ROOH], \qquad (8)$$

w_0 — скорость зарождения, k_2, k_3, k_4 k_7 — константы скоростей реак-
(2), (3), (4) и (7).

Поскольку при исследовании реакции окисления в жидкой фазе
но ограничиваются небольшими глубинами превращений (как пра-
, не больше 10%), чтобы избежать искажающего влияния на кине-
всевозможных вторичных реакций, мы в нашем анализе будем
тать величину [RH] постоянной, равной $[RH]_0$. Равным образом мы
м считать постоянной величину [SH], так как ингибиторы, для
рых наблюдалось понижение эффективности при введении их в
щую реакцию: циклогексанол, фенол и др., не очень сильные и
вляются в значительных количествах, так что расходом их можно
ебречь. Кроме того, для того чтобы иметь систему уравнений с
шим числом параметров, введем безразмерные концентрации и время.
значим

$$[RO_2] = \sqrt{\frac{w_0}{k_3}}\,\xi, \quad [ROOH] = \frac{w_0}{2k_4}\,\eta; \quad t = \frac{\sqrt{w_0 k_3}}{2k_2 k_4\,[RH]_0}\,\tau;$$

$$\frac{2k_2 k_4\,[RH]_0}{k_3 w_0} = \alpha; \quad \frac{k_7\,[SH]}{\sqrt{w_0 k_3}} = \sigma; \quad \frac{\sqrt{k_3 w_0}}{2k_2[RH]_0} = \gamma.$$

да система дифференциальных уравнений (8) примет вид:

$$\alpha\,\frac{d\xi}{d\tau} = 1 + \eta - \sigma\xi - \xi^2,$$

$$\frac{d\eta}{d\tau} = \xi - \gamma\eta. \qquad (9)$$

система не может быть проинтегрирована в квадратурах. Поэтому
бно воспользоваться методом квазистационарных концентраций, т. е.
ебречь величиной $\alpha\,\frac{d\xi}{d\tau}$. Тогда вместо одного из дифференциальных
знений мы получим уравнение алгебраическое, после чего второе
знение может быть легко проинтегрировано. Такой прием, естествен-
приводит к правильным результатам лишь при достаточно малых
ениях параметра α.

Нетрудно вывести достаточное условие применимости метода квази-
ционарных концентраций к нашему случаю. Разобьем мысленно весь
ересующий нас интервал времени на такие отрезки $\Delta\tau_i$, чтобы изме-
ием величины η в пределах каждого отрезка можно было пренебречь.
да на каждом из этих отрезков первое уравнение (9) может быть
ко проинтегрировано, и изменение ξ со временем будет с достаточной
енью точности описываться соотношением:

$$\xi = \frac{\xi_1 C \exp\left\{\frac{\sqrt{\sigma^2 + 4(1+\eta)}}{\alpha}\tau\right\} - \xi_2}{1 + C\exp\left\{\frac{\sqrt{\sigma^2 + 4(1+\eta)}}{\alpha}\tau\right\}},$$

ξ_1 и ξ_2 — корни уравнения

$$1 - \eta - \sigma\xi - \xi^2 = 0, \qquad (10)$$

а C — постоянная интегрирования (своя для каждого отрезка $\Delta\tau_i$). Согласно этому выражению величина ξ на каждом отрезке стремится к своему предельному значению ξ_1, являющемуся функцией η.

Это предельное значение достигается при достаточно большом значении показателя экспоненты, практически при $\tau_{\text{пред}} \sim \frac{\alpha}{\sqrt{\sigma^2 + 4(1+\eta)}}$. Ясно, что если $\tau_{\text{пред}} \ll \Delta\tau_i$, то на большей части каждого из рассматриваемых отрезков $\xi \approx \xi_1$, и, следовательно, с достаточной точностью выполняется условие квазистационарности (10).

Поскольку $\tau_{\text{пред}} < \alpha/\sqrt{\eta}$, достаточным условием выполнимости соотношения $\tau_{\text{пред}} \ll \Delta\tau_i$ является $\alpha/\sqrt{\eta} \ll \Delta\tau_i$ или практически

$$\frac{\alpha}{\sqrt{\eta}\,\Delta\tau_i} < 0{,}1. \qquad (11)$$

Для того чтобы в пределах каждого $\Delta\tau_i$ изменением η можно было пренебречь, достаточно взять такие $\Delta\tau_i$, чтобы величина $\Delta\eta/\eta$ была мала; практически опять-таки достаточно считать ее меньшей 0,1. Но $\Delta\eta_i = \bar{\xi}_i\Delta\tau_i$, где $\bar{\xi}_i$ — среднее значение ξ на отрезке $\Delta\tau_i$. Это значение во всяком случае меньше предельного значения ξ_1. В то же время, уже начиная с $\eta \sim \sigma^2$,

$$\xi_1 = -\frac{\sigma}{2} + \sqrt{\frac{\sigma^2}{4} + 1 + \eta} < \sqrt{\eta}.$$

Условие $\Delta\eta_i/\eta < 0{,}1$ можно поэтому заменить условием $\sqrt{\eta}\,\Delta\tau_i/\eta < 0{,}1$, поскольку при этом автоматически получается, что

$$\frac{\Delta\eta_i}{\eta} = \bar{\xi}_i \frac{\Delta\tau_i}{\eta} < \frac{\xi_1\Delta\tau_i}{\eta} < \frac{\sqrt{\eta}\,\Delta\tau_i}{\eta} < 0{,}1.$$

Объединяя последнее неравенство с неравенством (11), получаем достаточное условие применимости условия квазистационарности (10) к нашей системе

$$\frac{\alpha}{\eta} < 0{,}01. \qquad (12)$$

Оценим величину α/η для интересующего нас случая окисления углеводородов. Подставляя выражение параметра α и величины η через соответствующие концентрации и константы скорости, мы преобразуем условие (12) в условие

$$\frac{k_2\,[\mathrm{RH}]_0}{k_3\,[\mathrm{ROOH}]} < 0{,}01.$$

Величина k_3 есть константа скорости рекомбинации двух радикалов, т. е. величина порядка 10^{-10} см^{3}сек.$^{-1}$, величина k_2 есть константа скорости бимолекулярной реакции, равная $10^{-10}\,e^{-E/RT}$ см^{3}сек.$^{-1}$. Если принять $E = 10$ ккал, $T = 100°$C, то критерий примет вид:

$$\frac{[\mathrm{ROOH}]}{[\mathrm{RH}]_0} > 10^{-4},$$

т. е. условием квазистационарности можно пользоваться, начиная с глубины окисления 0,01%, что для практических целей вполне достаточно.

Поскольку скорость окисления определяется скоростью расходования ислорода, то введем еще одну переменную

$$-\frac{d\zeta}{d\tau} = -\frac{d[O_2]}{dt}\frac{\sqrt{k_3/w_0}}{k_2[RH]_0}.$$

ользуясь условием квазистационарности, мы получаем

$$-\frac{d\zeta}{d\tau} = \xi = -\frac{\sigma}{2} + \sqrt{\frac{\sigma^2}{4} + 1 + \eta},$$

$$\frac{d\eta}{d\tau} = -\frac{\sigma}{2} + \sqrt{\frac{\sigma^2}{4} + 1 + \eta} - \gamma\eta.$$

корость окисления согласно этому соотношению определяется только онцентрацией гидроперекиси в соответствующий момент времени. Отноление скоростей реакции в присутствии ингибитора к скорости реакции ез ингибитора равно

$$I = \frac{-\frac{\sigma}{2} + \sqrt{\frac{\sigma^2}{4} + 1 + \eta}}{\sqrt{1 + \eta}}.$$

сно, что именно эта величина I характеризует собой эффективность ействия ингибитора. Из вида этой функции следует, что эффективость падает по мере накопления в системе гидроперекиси. В начальный ериод времени при $\sigma \gg 1$ эта величина равна

$$I_0 \approx \frac{1}{\sigma}.$$

 идущей реакции она значительно больше и в пределе при $\eta \to \infty$, $\to 1$. Практически реакция окажется нечувствительной к добавке инибитора уже в случае, когда

$$\eta \gg \sigma^2/4. \qquad (13)$$

Следует заметить, однако, что практически концентрация η не может озрастать неограниченно. Предел ей кладется прежде всего расходом ерекиси на реакцию разветвления. Поэтому соотношение (13) может еально выполняться лишь в случаях, когда предельное значение $= \eta_{\text{макс}}$ много больше $\sigma^2/4$. Это предельное значение определяется из равнения

$$-\frac{\sigma}{2} + \sqrt{\frac{\sigma^2}{4} + 1 + \eta_{\text{макс}}} - \gamma\eta_{\text{макс}} = 0,$$

оторое дает

$$\eta_{\text{макс}} = \frac{1 + \sigma\gamma + \sqrt{(1-\sigma\gamma)^2 + 4\gamma^2}}{2\gamma^2}.$$

Нетрудно показать отсюда, что неравенство (13) может выполняться случае, если

$$\sigma\gamma \ll 1.$$

Действительно, при этом $\gamma \ll 1$ и

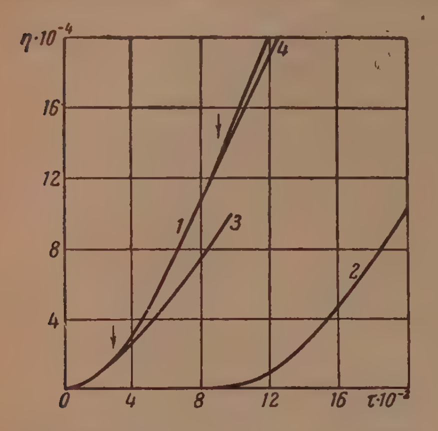
$$\eta_{\text{макс}} \approx \frac{1 - \sigma\gamma + 1 - \sigma\gamma + (2\gamma^2/1 - \sigma\gamma)}{2\gamma^2} \sim \frac{1}{\gamma^2} \gg \frac{\sigma^2}{4}.$$

Итак, проведенный анализ показывает, что в случае, если между араметрами σ и γ существует соотношение

$$\sigma\gamma \ll 1 \quad (\text{при } \sigma \gg 1); \qquad (14)$$

нгибитор будет сильно тормозить реакцию при введении его в исходную месь и практически не будет оказывать действия на реакцию при введении его в идущую реакцию при концентрациях перекиси, приближающихся к стационарной.

На рисунке в качестве иллюстрации приведены кинетические кривы накопления гидроперекиси, рассчитанные при значении $\gamma = 10^{-3}$ дл реакции в отсутствие ингибитора, при добавке ингибитора с $\sigma = 100$ исходную смесь и при добавке того же ингибитора в идущую реакци для двух различных моментов времени. Этот рисунок наглядно показы вает, насколько сильной может быт зависимость действия ингибитора с времени введения его в реагирук щую систему.



Расчетные кинетические кривые накопления перекисей: *1* — в отсутствие ингибитора; *2* — в присутствии ингибитора при $\sigma = 100$; *3* и *4* — в случае введения той же добавки ингибитора в реакцию в моменты времени, указанные стрелками

Чтобы оценить, насколько осуще ствимы неравенства (13) и (14) в реал ных процессах окисления, мы долж ны задаться разумными значениям констант скоростей некоторых реак ций исходной схемы.

Неравенство $\sigma^2 \ll \eta$, если подста вить вместо σ и η их выражени через константы скоростей и кон центрации реагирующих веществ преобразуется в неравенство:

$$[\mathrm{ROOH}] > \frac{k_7^2\,[\mathrm{SH}]^2}{2k_3k_4}.$$

Если считать, что реакции (4), (3) и (7) характеризуются нормальными предэкспоненциальными множителя ми 10^{13} сек.$^{-1}$, 10^{-10} см^{3}сек$^{-1}$ и 10^{-10}см^3 сек.$^{-1}$, энергия активации для реакции рекомбинации свободных радикалов равна нулю и концентрация ингиби тора равна 10^{19} см$^{-3}$ (меньше 1% от концентрации углеводорода), то получаем условие (13) в виде

$$[\mathrm{ROOH}] > 10^{15} e^{(E_4 - 2E_7)/RT}.$$

Энергия активации распада сложных перекисей есть величина порядка 30 ккал [4], концентрация [ROOH] при окислении углеводородов может достигать величины порядка 10^{20} ($\sim 10\%$ от исходного углеводорода) и, следовательно, неравенство (13) выполняется при

$$E_7 > 12 \text{ ккал}.$$

Это вполне разумное значение для энергии активации реакции малоактивного радикала $RO_2\cdot$ с насыщенной молекулой ингибитора. Таким образом условие

$$\eta \ll \sigma^2$$

вполне может иметь место в реальных процессах окисления.

Что касается второго условия, то оно сводится к условию

$$\frac{k_7\,[\mathrm{SH}]}{k_2\,[\mathrm{RH}]_0} \ll 1.$$

Поскольку для не очень эффективных ингибиторов $k_7 < k_2$ и всегда $[\mathrm{SH}] < [\mathrm{RH}]_0$ (добавка ингибитора меньше концентрации углеводорода), то это условие выполняется.

Следовательно, при окислении в жидкой фазе углеводородов и родственных соединений (а возможно, и в других реакциях с вырожденным разветвлением и квадратичным обрывом цепей) можно ожидать

екоторых случаях резких отличий в поведении ингибиторов при введении в исходную смесь и в идущую реакцию, не связанных с существованием макроскопических стадий в цепном процессе.

ВЫВОДЫ

1. Математический анализ системы уравнений, описывающей кинетику цепных процессов с вырожденным разветвлением и квадратичным обрывом цепей, показывает, что при определенных соотношениях между онстантами скоростей элементарных стадий эффективность действия нгибитора может значительно уменьшиться, если ингибитор в том же оличестве ввести не в исходную систему, а через некоторое время осле начала реакции.

2. Эти соотношения, в частности, могут иметь место при действии е очень сильных ингибиторов на процесс жидкофазного окисления глеводородов и родственных соединений. Поэтому в этих реакциях ожно ожидать в некоторых случаях наличие резкой зависимости поведения ингибитора от времени введения его в реакцию.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
14. XII. 1954

ЛИТЕРАТУРА

. З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, 74, 241, 437, 801, 1952; З. К. Майзус, А. М. Маркевич, Н. М. Эмануэль, ДАН, 89, 1049, 1953.
. Н. М. Эмануэль, ДАН, 95, 603, 1954.
. A. Robertson, W. A. Waters, Trans, Farad. Soc., 42, 201, 1946.
. J. L. Bolland, G. Gee, Trans. Farad. Soc., 42, 236, 1946.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗО-УГОЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРО В СИЛЬНЫХ ПОЛЯХ

В. Б. Евдокимов

Ранее нами сообщались [1] некоторые данные о магнитных свойства железо-угольных катализаторов. В настоящем сообщении приведены ре зультаты исследования магнитных свойств железо-угольных катализато ров в полях напряженностью от 3000 до 11 000 эрстед.

При выбранной методике приготовления объектов исследования мо гут образоваться только малые ферромагнитные частицы.

Судя по литературным данным [2—11], при исследовании малых ферро магнитных частиц, повидимому, необходимо применять обычные ме тоды исследования ферромагнетиков с тем существенным отличием, чт внешние магнитные поля должны быть сильнее тех, которые обычно при меняются при намагничивании компактных ферромагнитных тел.

В связи с вышеуказанным было целесообразно исследовать магнит ные свойства железо-угольных катализаторов с малыми заполнениям в сильных полях, так как наличие ферромагнитной составляющей дл больших заполнений доказывается измерениями в полях от 1000 до 300 эрстед [12].

АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для измерения магнитной восприимчивости железо-угольных катализаторо в сильных полях была изготовлена установка по методу цилиндра. Установка состо из электромагнита и полумикровесов, установленных на специальной стойке.

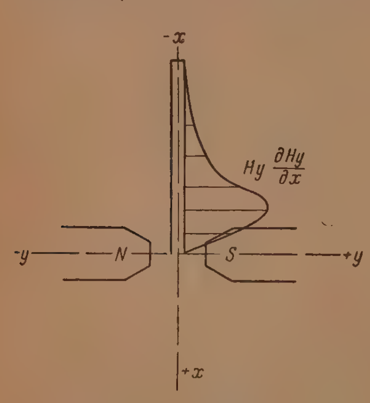


Рис. 1. Схема расположения образца в магнитном поле при измерении магнитной восприимчивости по методу цилиндра

Электромагнит был изготовлен из желе «Армко» сечением 90 × 90 мм. Зазор межд полюсами электромагнита можно было меня при помощи набора сменных полюсных нак нечников от 8 до 100 мм. На обе катуш было намотано в общей сложности 2500 витк провода ПБД — 1,96. Ток в катушках рег лировался при помощи реостата трамвайно типа, набора реостатов типа «Рустрат» и отс тывался по многопредельному милливоль амперметру М 80/1 класса 0,5.

При измерении восприимчивости по м тоду цилиндра образец цилиндрическ формы подвешивается на коромысле чувств тельных весов (или какого-либо друго измерительного приспособления) таким обр зом, что один из концов образца находится поле H_1, а другой в поле H_2, как это пок зано на рис. 1. Уравновесив образец без пол включают поле и определяют вес образца поле. Магнитная восприимчивость рассчит вается по формуле:

$$\chi = \frac{2l\Delta W}{m\,(H_1^2 - H_2^2)\,1{,}019},$$

где l — длина слоя вещества в сантиметрах; ΔW — изменение веса вещества в по в миллиграммах; $H_1^2 - H_2^2$ — константа поля при силе тока i; 1,019 — коэффицие перевода миллиграммов веса в дины. Определение веса вещества (m), а также изм нение веса в поле (ΔW) производились при помощи полумикровесов с чувствител ностью 0,02 мг на одно деление при нагрузке в 50 г.

Для точных определений магнитной восприимчивости требуется, чтобы образец гроизводимо попадал в одну и ту же точку поля, если только конструкцией полюс- наконечников не обеспечивается такая топография поля вдоль линии подвеса азца, при которой смещение образца не приводит к значительным ошибкам. Регуование высоты подвеса достигалось помощи латунного зажима, в кото- укреплялась пробирка, содержащая ество.

При определении магнитной воспри- ивости желёзо-угольных катализаторов ала определялось изменение веса в запаянной пробирки с образцом ка- изатора Fe/уголь в атмосфере водорода, м верхняя часть пробирки около м от верхнего края отрезалась, про- ка тщательно мылась царской водкой, мывалась неоднократно дистиллирован- водой, тщательно высушивалась до по- нного веса, после чего производилась дуировка пробирки в тех же полях, и пробирка-образец. Значение ΔW в муле (1) равно

$$\Delta W = \Delta W_{пр+в} - \Delta W_{пр}, \qquad (2)$$

Ток в катушках электромагнита в амперах	$\Delta W_{пр}$ изменение веса пробирки в поле в мг	
	1-е определение	2-е определение
2	—0,04	—0,04
4	—	—0,13
6	—0,25	—0,26
8	—0,57	—0,59
10	—0,90	—0,90
12	—1,11	—1,13
14	—1,35	—1,36
16	—1,51	—1,49
18	—1,64	—1,67
20	—1,73	—1,79
22	—1,90	—1,89
24	—2,00	—2,04

ΔW — изменение в весе вещества в поле в миллиграммах; $\Delta W_{в+пр}$— изменение в вещества + пробирка в поле в миллиграммах; $\Delta W_{пр}$ — изменение в весе пробир- поле в миллиграммах. Предварительно было установлено, что удаление верхней и пробирки (около 5 мм) не сказывается на результатах градуировки (общая длина бирки 230 мм).

Доказательством чистоты пробирок служила полная воспроизводимость их гра- ровок. В качестве примера приведем повторные градуировки одной и той же про- ки (см. таблицу).

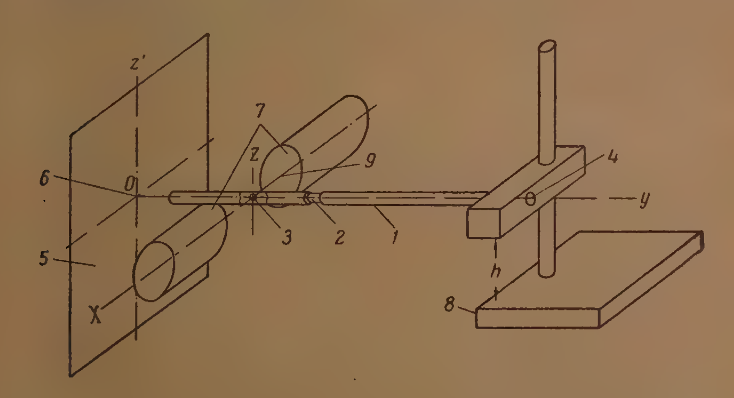


Рис. 2. Схема приспособления для определения константы магнитного поля ($H_1^2 - H_2^2$) баллистическим способом

Отсюда видно, что повторные градуировки совпадают с точностью ±0,02 мг прак- ески во всех полях.

Для расчета магнитной восприимчивости по формуле (1) необходимо знать вели- у константы поля ($H_1^2 - H_2^2$). Значение константы можно определить весовым см по веществу с известной восприимчивостью или непосредственным путем, на- мер баллистическим способом.

Для определения ($H^2 - H_2^2$) баллистическим способом употреблялось простое способление, суть которого состоит в следующем (рис. 2). Внутри неподвижно репленной латунной трубки *1* вращается с легким трением стеклянная трубка *2*, конце которой укреплена измерительная катушка *3* (диаметром 4 мм, 250 витков вода ПЭ 0,05). На другом конце стеклянной трубки *4* укреплено приспособление, изображенное на схеме и состоящее из двух ограничителей, маховика и пружины. помощи которой катушка опрокидывается на 180°. Острие *6* такого своеобразного

измерителя напряженности поля [13] упирается в лист миллиметровой бумаги и фиксирует положение измерительной катушки *3* в зазоре электромагнита. При помощи этого простого приспособления были определены значения константы поля при различных значениях тока в катушках электромагнита.

Контрольные определения восприимчивости воды (тридестиллат, полученный в кварцевой аппаратуре) с использованием константы поля, найденной баллистическим способом, дали следующие результаты

1-е определение $\chi_{H_2O} = -0{,}719 \cdot 10^{-6}$ CGS μ_0; 2-е определение $\chi_{H_2O} = -0{,}726 \cdot 10^{-6}$ CGS μ_0.

Среднее значение магнитной восприимчивости из двух определений равно $\overline{\chi}_{H_2O} = (0{,}723 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}004) \cdot 10^{-6}$ CGS μ_0, т. е. ошибка определения, повидимому, не превышает 1% при плотности образца $\rho \approx 1$ и восприимчивости $\pm 1{,}0 \cdot 10^{-6}$ CGS μ_0.

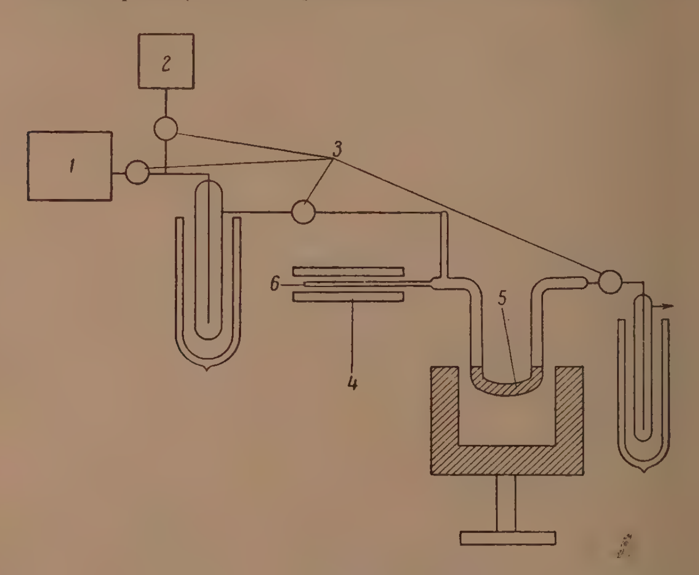


Рис. 3. Схема установки для получения образцов железо-угольных катализаторов

Наиболее точные определения восприимчивости воды, выполненные [14] при точности 1,1 на 10 000, дали значение

$$\chi_{H_2O} = -0{,}71992 \cdot 10^{-6}\ \text{CGS}\ \mu_0,$$

а по данным работы [15]

$$\chi_{H_2O} = -0{,}7218 \cdot 10^{-6}\ \text{CGS}\ \mu_0$$

при точности 7 на 10 000.

Таким образом полученное значение магнитной восприимчивости для воды

$$\overline{\chi}_{H_2O} = -(0{,}723 \pm 1{,}004) \cdot 10^{-6}\ \text{CGS}\ \mu_0,$$

близкое по значению к лучшим определениям, позволяет сделать вывод, что константа магнитного поля ($H_1^2 - H_2^2$) была определена с достаточной точностью для измерений магнитной восприимчивости абсолютным методом.

Образцы железо-угольных катализаторов готовились по описанному ранее [12] «бескислородному» методу в установке, схема которой приведена на рис. 3. Водород для восстановления катализаторов получался электролизом, затем пропускался через раствор плюмбита, колонки с хлористым кальцием, силикагелем, колонки с плавленым KOH, колонки с силикагелем (на рис. 3 эта часть установки изображена условно *1*). Непосредственно перед реактором *5* водород попадал в ловушку, охлаждаемую жидким азотом. Выход из системы замыкался также ловушкой, охлаждаемой жидким азотом. Перед началом опыта система некоторое время промывалась водородом, после чего отросток *6* (заготовка будущей ампулы для магнитных измерений) запаивался с внешнего конца. Во время разложения пентакарбонила железа, адсорбированного на угле, в реакторе *5* при пропускании тока водорода отросток *6* нагревался специальной печью до 80° С.

Сахарный уголь, использованный в качестве носителя, готовился сжиганием трехтно перекристаллизованных кристаллов сахара в кварцевом тигле при пропуска- медленного тока сухой двуокиси углерода. Образовавшаяся в результате нагреия хрупкая ноздреватая масса интенсивно черного цвета растиралась в агатовой пке в тонкий порошок, который сначала прокаливался в кварцевом тигле с чуть открытой крышкой в муфельной печи при 800° С в течение 16 час., а затем в токе ого водорода в кварцевом реакторе при 600° С в течение 8 час.

Поверхность такого угля, определенная методом Панета [16], оказалась равной м²/г. Магнитная восприимчивость сахарного угля равна — $(0{,}17\pm0{,}01)\cdot10^{-6}$ $S\mu_0$ и, как видно из рис. 4, не зависит от внешнего магнитного поля вплоть до 00 эрстед.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 4 приведены результаты измерения магнитной восприимчиво- железо-угольных катализаторов с различными степенями заполнения. оси ординат отложено значение гнитной восприимчивости на 1 г лезо-угольного катализатора, э. восприимчивость 1 г компози- и слабого диамагнетика—сахар- го угля и адсорбированного его поверхности железа, а оси абсцисс — напряженность гнитного поля в эрстедах. Из ырех катализаторов, исследо- нных в сильных полях, только ин катализатор со степенью олнения 0,0042, повидимому, еет восприимчивость, незначи- ьно зависящую от напряженно- поля. Катализатор со степенью олнения 0,00007 ($g = 0{,}0013\%$) ке диамагнитен: его восприимчи- ть равна $-0{,}08\cdot10^{-6}$, а восприи- чивость угля, как указывалось ше, равна — $0{,}17\cdot10^{-6}$. Следо- ельно, слой нанесенного же- за парамагнитен

$$\chi_{\text{слой}} = \chi_{\text{катал}} - \chi_{\text{носит}} = -0{,}08 - (-0{,}17)\cdot10^{-6} = +0{,}09\cdot10^{-6}.$$

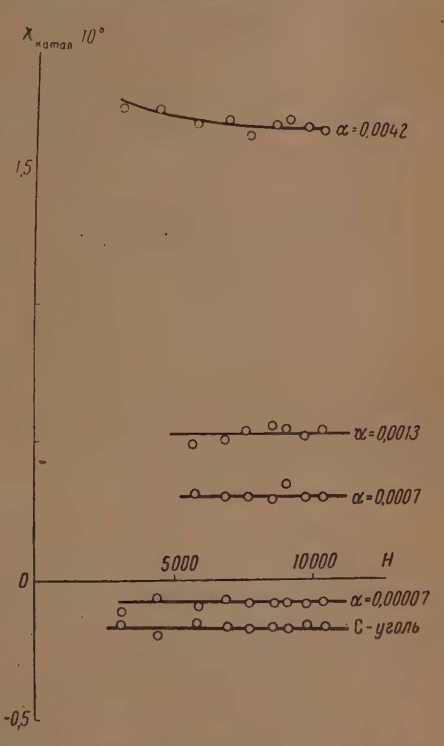


Рис. 4. Зависимость магнитной восприимчивости железоугольных катализаторов с различными степенями заполнения от внешнего магнитного поля

В одной из предыдущих работ я катализатора со степенью олнения 0,000052 ($g = 0{,}001\%$ весу), полученного по «кис- родной» методике [12], было йдено, что восприимчивость ка- изатора равна $+0{,}25\cdot10^{-6}$ $S\mu_0$, восприимчивость слоя $\chi_{\text{слой}} = +0{,}42\cdot10^{-6}$. Таким образом и практически одинаковых степенях заполнения (0,000052 и 0007) восприимчивость образцов отличается примерно в пять раз. о отличие объясняется главным образом за счет того, что катализаторы, лученные по «кислородной» методике, содержат некоторое количество сорбированного железа в окисной форме, которая увеличивает уровень гнитной восприимчивости.

На резкое увеличение магнитной восприимчивости железо-угольных катализаторов при окислении указывалось ранее [12]. Необходимо отметить, о факт увеличения восприимчивости при окислении атомизированных ве-

ществ, адсорбированных поверхностью носителя, можно обнаружить и на других объектах [17]. Поэтому во всех выводах, которые могут быть получены на основе магнитных измерений, следует основываться и на результатах, полученных при изучении магнитных свойств железо-угольных катализаторов, приготовленных по «бескислородной» методике, т. е. по такой методике, при которой образцы железо-угольных катализаторов непосредственно перед магнитными измерениями не подвергаются никаким другим операциям (вроде растирания на воздухе в ступке в тонкий порошок [18]) кроме восстановления водородом.

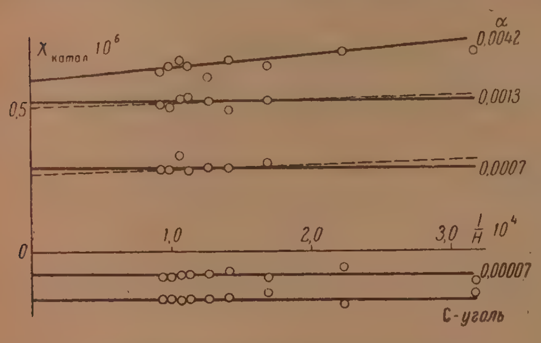


Рис. 5. Магнитная восприимчивость железо-угольных катализаторов как функция обратного поля $\left(\frac{1}{H}\right)$. Для образца $\alpha = 0{,}0042$ отложено значение $(\chi_{катал} - 1)\cdot 10^6$

Характер зависимости магнитной восприимчивости от напряженности поля становится более отчетливым, если результаты магнитных измерений представить в виде прямых $\left(\chi, \frac{1}{H}\right)$. Так, на рис. 5 по оси ординат отложено значение магнитной восприимчивости катализаторов, а по оси абсцисс—значения обратной напряженности магнитного поля $\frac{1}{H}$. Из этого рисунка видно, что восприимчивость катализатора с $\alpha = 0{,}0042$ ($g = 0{,}008\%$ железа по весу) хотя и очень слабо, но все же зависит от напряженности магнитного поля. Восприимчивость катализаторов с меньшими заполнениями не зависит от поля вплоть до 11 000 эрстед. Последнее следует рассматривать как доказательство того, что эти образцы катализаторов Fe/уголь не содержат включений кристаллического железа.

Количество ферромагнитной примеси в образцах железо-угольных катализаторов можно оценить при помощи метода Хонда [8], тем более что определения магнитной восприимчивости железо-угольных катализаторов делались в полях до 11 000 эрстед.

Восприимчивость композиции диамагнитного носителя и железа, нанесенного на его поверхность, в первом приближении можно представить в виде суммы восприимчивостей компонентов

$$\chi_{катал} = \gamma_н \chi_н + \gamma_{Fe\,адс}\chi_{Fe\,адс}.$$

Здесь $\chi_{катал}$ — восприимчивость 1 г катализатора Fe/уголь; $\chi_н$ — восприимчивость 1 г носителя; $\chi_{Fe\,адс}$ — восприимчивость 1 г нанесенного железа; $\gamma_н$; $\gamma_{Fe\,адс}$ — доля железа и доля носителя по весу. Для малых степеней заполнения с большим приближением можно считать, что доля носителя $\gamma_н$ равна единице. Обозначив $\chi_{катал} - \chi_н = \chi_{слой}$, можно найти восприимчивость адсорбированного железа:

$$\chi_{Fe\,адс} = \frac{\chi_{слой}}{\gamma_{Fe\,адс}} = \frac{\chi_{слой}}{g_{Fe}}\cdot 100.$$

Если рассчитать восприимчивость адсорбированного железа, то можно получить следующие результаты:

α	g %	$\chi_{слой}\cdot 10^6$	$\chi_{Fe\ адс}\cdot 10^6$
0,00007	0,0013	+0,09	6,92
0,0007	0,013	+0,47	3,92
0,0013	0,025	+0,60	2,50
0,0042	0,080	+1,87	2,34

Таким образом восприимчивость слоя нанесенного вещества при ...еньшении степени заполнения уменьшается, а восприимчивость 1 г ...сорбированного железа увеличивается, незначительно превышая верх...ою границу парамагнетизма [5].

Исследование железо-угольных катализаторов в сильных полях поз...ляет сделать более достоверные выводы о количестве ферромагнитной ...имеси. Рассматривая наклон прямых $\left(\chi, \frac{1}{H}\right)$ как меру количества ...рромагнитной примеси, можно оценить ее количество:

$$\chi_{катал} = \gamma_{пара}\chi_{\infty} + \gamma_{кр\ Fe}\chi_{кр\ Fe}.$$

...десь χ_{∞} — восприимчивость катализатора, экстраполированная на бес...конечно большие поля, или истинная восприимчивость железо-угольных ...атализаторов Fe/уголь без ферромагнитной примеси; $\chi_{кр\ Fe}$ — восприимчи...вость кристаллического железа в высокодисперсном состоянии; $\gamma_{пара}$; ...$_{р\ Fe}$ — доля железа в парамагнитном состоянии и доля железа в крис...таллическом состоянии по весу.

Отсюда можно найти содержание ферромагнитной примеси железа в ...иде кристаллов к основной массе железа в докристаллическом состоя...нии в процентах по весу от всего содержания на поверхности угля:

$$\gamma^{\%}_{кр\ Fe} = \frac{(\chi_{катал} - \chi_{\infty})\cdot 10^4}{(\chi_{кр\ Fe} - \chi_{\infty})\, g}. \qquad (3)$$

Для расчета $\gamma^{\%}_{кр\ Fe}$ по данной формуле необходимо знать значение ...осприимчивости кристаллического железа в высокодисперсном состоя...нии. С этой целью оценим возможные значения $\chi_{кр\ Fe}$. Будем считать, ...то намагничивание ферромагнитных частиц осуществляется целиком за ...чет вращения вектора $\mathbf{I}_s$. Если исключить истинное намагничивание ... считать, что частицы примерно шарообразны, то в первом приближе...нии наименьшая восприимчивость будет определяться величиной внешне...го магнитного поля:

$$\varkappa \approx \frac{\mathbf{I}_s}{H_{внеш}}.$$

...о данным Дриго [6] для пленок железа толщиной в 10 Å атомных ...слоев (~26 Å) намагниченность в поле 500 эрстед равна ~0,5 $\mathbf{I}_s$. Если ...ринять, что плотность железа в этом случае равна ~7 г/см³, а поле ...авно 3000 эрстед, то получим

$$\chi_{кр\ Fe} \approx \frac{0{,}5\cdot 1700}{3000\cdot 7} = 0{,}04.$$

...одчеркнем, что полученное значение 0,04 является наименьшим, по...скольку намагничивание нами рассматривается пропорциональным только .../$H_{внеш}$. Кроме того, нами принимается, что плотность тонких ферро-

магнитных пленок, а также маленьких ферромагнитных частиц, не отличается от плотности компактного железа, хотя несомненно, что их плотность может быть только меньше.

Опытное определение $\chi_{\text{кр Fe}}$ приводит к бо́льшим значениям, чем 0,04. Для определения $\chi_{\text{кр Fe}}$ готовилась смесь высокодисперсного ферромагнитного порошка с диамагнитным разбавителем. В качестве исходного высокодисперсного ферромагнитного порошка была взята окись железа, полученная окислением пентакарбонила железа при 150° C. При этой температуре окисления с ограниченным доступом кислорода по данным [19] образуются кристаллы γ-Fe_2O_3 размером около 20 Å. Восприимчивость такого препарата в виде порошка в поле 3000 эрстед равна $27\cdot10^{-6}$ CGS μ_0, что достаточно хорошо согласуется с данными [19]. Длительным смешением в стеклянной ступке γ-Fe_2O_3 с предварительно растертым SiO_2 была приготовлена однородная на-глаз смесь, содержащая примерно 0,1% железа по весу. Восстановление образца производилось, как описано выше, в реакторе для восстановления в течение 10 час. при 650° C. Магнитным измерениям подвергался образец, запаянный в ампуле в атмосфере водорода, после чего анализом было установлено, что он содержит 0,16% железа по весу. Восприимчивость одного грамма образца, запаянного в ампуле в атмосфере водорода, в поле напряженностью 1000 эрстед, оказалась равной

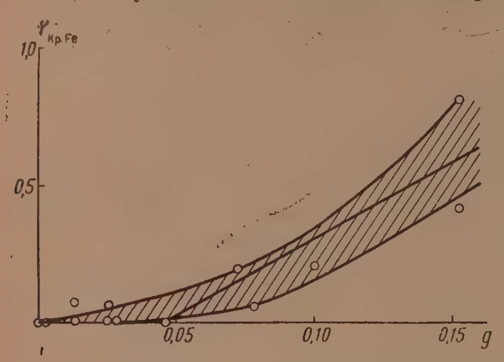


Рис. 6. Содержание кристаллического железа в железоугольных катализаторах в зависимости от содержания железа на поверхности угля. $\gamma^{\%}_{\text{кр}}$ — процент кристаллического железа от общего содержания железа на поверхности; g — общее содержание железа (в процентах) в железоугольных катализаторах

$$\chi_{\text{обр}} = 1320\cdot10^{-6},$$

или на 1 г железа:

$$\chi_{\text{кр Fe}} = 0,83.$$

Эта величина, возможно, несколько завышена, так как при восстановлении не исключена возможность образования ферромагнитных мостиков между отдельными частичками. Для оценки величины можно было бы использовать оба значения: 0,83 и 0,04, получив, соответственно, два значения $\gamma^{\%}_{\text{кр Fe}}$ — максимальное и минимальное. Однако для упрощения изложения можно принять некоторое промежуточное значение $\chi_{\text{кр Fe}}$. Ранее нами для значения $\chi_{\text{кр Fe}}$ была найдена величина $1 \div 3$ [12]. Поэтому в качестве промежуточного значения можно было бы принять величину $\chi_{\text{кр Fe}} \approx 0,3$. Учитывая, что указанная величина во много раз больше величин, входящих в формулу (3), величиной χ_{∞}, стоящей в знаменателе, можно пренебречь по сравнению с $\chi_{\text{кр Fe}}$. При расчете $\gamma^{\%}_{\text{кр Fe}}$ вместо значения $\chi_{\text{катал}}$ будем употреблять максимальное значение восприимчивости $\chi^{\text{макс}}_{\text{катал}}$, тем самым заведомо увеличивая рассматриваемое значение $\gamma^{\%}_{\text{кр Fe}}$. По аналогии с результатами, полученными ранее [12], будем считать, что максимальная восприимчивость железо-угольных катализа-

оров будет достигаться в поле 2000—3000 эрстед. Максимальное значение восприимчивости железо-угольных катализаторов, исследованных полях до 1100 эрстед, будем находить экстраполяцией полученных анных на поле 3000 эрстед, как показано на рис. 5. Результаты расета $\gamma^{\%}_{кр\ Fe}$ приведены на рис. 6, где по оси ординат отложены значеия $\gamma^{\%}_{кр\ Fe}$ — процент кристаллического железа от всего содержания елеза на поверхности угля, а по оси абсцисс — общее содержание елеза по весу. Из этого рисунка видно, что, во-первых, процент ристаллического железа от общего содержания железа в процентах по есу крайне мал, составляя доли процента, а во-вторых, он уменьшается при уменьшении содержания железа.

ВЫВОДЫ

При тех степенях заполнения, при которых на железо-угольных катаизаторах обычно наблюдается максимум каталитической активности $\alpha = 0{,}0004$) [20], количество железа в кристаллическом состоянии пребрежимо мало. При малых степенях заполнения, меньших чем 0,01, елезо на поверхности угля находится преимущественно в атомном состоянии или в состоянии несложных атомных групп. Атомизированное остояние железа на поверхности угля следует из фактов:

1) независимости магнитной восприимчивости железо-угольных катаизаторов от внешнего магнитного поля до 11 000 эрстед;

2) практически полного отсутствия кристаллической примеси железа образцам железо-угольных катализаторов [12, 21];

3) повышения величины восприимчивости железо-угольных катализаоров при окислении [12, 21];

4) отсутствия точек Кюри у образцов железоугольных катализаторов малыми заполнениями [12, 21, 1].

Независимым и прямым доказательством атомизации, кроме того, вляется обращение знака магнитной восприимчивости серебра, адсорированного на различных носителях [22].

Общим доказательством атомизации веществ при малом их содержании а поверхности носителя является рост восприимчивости на 1 г нанесенного (адсорбированного) вещества [12, 21, 22]. Этот рост восприимчиости на 1 г адсорбированного вещества $\chi_{адс.\ вещ.}$ при уменьшении степени заполнения свойственен всем типам магнетиков и не зависит от того, зят ли в качестве наносимого вещества для приготовления адсорбционного катализатора диа-, пара- или ферромагнетик. Увеличение восприимчивости на 1 г нанесенного вещества при уменьшении степени заполнения обнаруживается у большого круга веществ: металлов [12, 21, 23], солей [12, 21, 22] и окислов [23], обладающих в исходном состоянии самыми разнообразными кристаллическими решетками.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
18.XII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Б. Евдокимов, Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 28, 362, 1954.
2. С. В. Вонсовский, Современное учение о магнетизме, ГИТТЛ, 1952, стр. 262.
3. Е. И. Кондорский, ДАН, 70, 215, 1950; 80, 197, 1951; 82, 365, 1952; Изв. АН СССР, сер. физ., 16, 398, 1952.
4. Ch. Kittel, Phys. Rev., 70, 965, 1946. См. сборник «Физика ферромагнитных областей», ИИЛ, 1951, стр. 94, 126, 127.
5. С. В. Вонсовский, Современное учение о магнетизме, ГИТТЛ, 1952, стр. 299—302; С. В. Вонсовский и Я. С. Шур, Ферромагнетизм, ГИТТЛ, 1948, стр. 247—248 и 500—510.
6. A. Drigo, Nuovo Cim., 8, 498, 1951.
7. M. J. Klein a. R. S. Smith, Phys. Rev., 81, 378, 1951.

8. K. Hounda, Ann. d. Phys., 32, 1048, 1910.
9. M. Owen, Ann. d. Phys., 37, 674, 1912.
10. A. Knappworst, Zs. phys., Chem. A188, 246, 1941.
11. Р. И. Янус, ЖЭТФ, 7, 1132, 1937.
12. В. Б. Евдокимов и И. Н. Озерецковский и Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 26, 135, 1952.
13. А. Г. Калашников, Журн. техн. физики, 13, 407, 1943; Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 4, 1953; Флюксометр, Изд-во АН СССР, 1949.
14. A. Piccard et. Devoud, Arch. sci. phys. et nat., (5) 2, 455, 1920; см. П. Селвуд, Магнетохимия, ИИЛ, 1949.
15. H. Auer, Ann. d. Phys., 18, 593, 1933.
16. Paneth a. Vorwerk, Zs. phys. Chem., 101, 445, 1922; Paneth a. Kann, Ber., 57, 1221, 1924.
17. P. Jacobson a. P. W. Selwood, Journ. Amer. Chem. Soc., 76, 2641, 1954.
18. С. Л. Киперман и М. И. Темкин, Проблемы кинетики и катализа, т. VI, Гетерогенный катализ, 1949, стр. 206; М. И. Темкин и С. Л. Киперман, Журнал физ. химии, 27, 753, 1953.
19. R. Haul, Th. Schoon, Zs. Elektroch., 45, 663, 1939.
20. Л. Л. Клячко-Гурвич и Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 14, 650, 1940.
21. В. Б. Евдокимов, Диссертация, МГУ, 1954.
22. Н. И. Кобозев, В. Б. Евдокимов, И. А. Зубович, А. Н. Мальцев, Журн. физ. химии, 26, 1349, 1952.
23. P. W. Selwood, Advances in Catalyse and related sybjects, 3, 27, 1951.

СВЯЗЬ ТЕПЛОТЫ ПАРООБРАЗОВАНИЯ С ПЛОТНОСТЬЮ ЖИДКОСТИ И ЕЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА И ПОВЕРХНОСТНЫМ НАТЯЖЕНИЕМ ЖИДКОСТИ

Р. З. Магарил

Возможность вычислять теплоту парообразования в зависимости от температуры имеет большое практическое значение при проектировании установок по перегонке, конденсации, теплообменных аппаратов и т. д. Термодинамика выражает связь между теплотой парообразования и температурой общеизвестным уравнением Клапейрона — Клаузиуса:

$$\lambda = AT\frac{\partial p}{\partial T}(v_{п} - v_{ж}).$$

Для вычисления теплоты парообразования по этому уравнению необходимо располагать данными по зависимости упругости насыщенного пара от температуры.

Непосредственное калориметрическое определение теплоты парообразования в широком интервале температур затруднительно и недостаточно надежно (погрешность порядка 1%). Этим объясняется обилие полуэмпирических и эмпирических зависимостей, предложенных для определения теплоты парообразования в зависимости от температуры (подробно см. [1]).

Многие закономерности мало пригодны для практических целей, так как либо охватывают узкий температурный интервал, либо содержат много переменных, либо требуют знания зависимости упругости насыщенного пара от температуры, критических постоянных и др.

Теплота парообразования, как и некоторые другие свойства жидкости (поверхностное натяжение, внутреннее давление, вязкость и др.), тесно связана с величиной сил молекулярного взаимодействия, зависящих от расстояния между молекулами, и, следовательно, от плотности жидкости.

Общеизвестна формула А. И. Бачинского [2], связывающая поверхностное натяжение жидкости с плотностями жидкости и ее насыщенного пара, хорошо согласующаяся с экспериментом в широком интервале температур, не доходящем приблизительно на 50° до критической точки.

В результате рассмотрения литературных данных по теплотам парообразования и другим свойствам жидкостей нами была получена зависимость, связывающая теплоту парообразования с плотностями жидкости и ее насыщенного пара при данной температуре:

$$\lambda = C\,(d_0 - d)^n,$$

где λ — теплота парообразования, d_0 — плотность жидкости, d — плотность насыщенного пара, C, n — постоянные для данной жидкости.

Для определения теплоты парообразования в широком интервале температур по этой формуле необходимо знать d_0 и d в зависимости от температуры и иметь два опытных значения λ при разных температурах для определения постоянных C и n.

Результаты расчета, принимая во внимание невысокую точность данных по теплотам парообразования вообще и возможную неточность использованных литературных данных в частности, хорошо согласуются с опытными данными (табл. 1).

Данные по теплотам парообразования и плотностям взяты из [3, 4].

Очевидно, что для температур, далеких от критической, плотностью пара можно пренебречь, что упрощает вычисление теплоты парообразования необходимостью знать лишь плотность жидкости.

Таблица 1

Вещество	C	n	Интервал температур °К	$\Delta\lambda_{ср}$, %	$\Delta\lambda_{макс}$, %
CH_3OH	0,02463	1,401	343,16—493,16	0,7	2,0
$C_6H_5CH_3$	0,007504	1,407	463,16—553,16	2,2	4,8
H_2O	0,03238	1,422	273,16—573,16	2,2	4,1
$(CH_3)_2CO$	0,01534	1,359	333,16—473,16	1,5	4,5
C_3H_8	0,05735	1,179	213,16—370	0,5	1,5

Сопоставив формулу А. И Бачинского с предложенной формулой получаем выражение, связывающее теплоту парообразования с поверхностным натяжением

$$\lambda = C\left(\frac{\sigma}{c}\right)^{n/4} = K\sigma^m,$$

Результаты расчета по этой формуле также хорошо согласуются с опытными данными (табл. 2—4).

Таблица 2

Бензол C_6H_6; $m = 0{,}3192$; $K = 35{,}39$

T, °К	σ, дин/см	$\lambda_{оп}$, ккал/кг	$\lambda_{выч}$, ккал/кг	$\Delta\lambda$, %
283,16	30,32	105,2	105,2	0
293,16	29,02	103,7	103,7	0
323,16	25,08	99,1	99,0	—0,1
343,16	22,52	95,9	95,6	—0,3
373,16	18,78	90,7	90,2	—0,5
423,16	12,86	80,3	80,0	—0,4
473,16	7,41	67,7	67,1	—0,9
523,16	2,66	49,5	48,4	—2,2
533,16	1,84	43,0	43,0	0
561,66	0	0	0	0

Таблица 3

Толуол $C_6H_5CH_3$; $m = 0{,}4239$; $K = 25{,}32$

T, °К	σ, дин/см	$\lambda_{оп}$, ккал/кг	$\lambda_{выч}$, ккал/кг	$\Delta\lambda$, %
273,16	30,74	109	108,1	—0,8
283,16	29,60	107	106,4	—0,6
293,16	28,43	105	104,7	—0,3
303,16	27,30	103	102,9	—0,1
313,16	26,13	101	101,0	0
323,16	24,99	99	99,1	+0,1
333,16	23,81	97	97,1	+0,1
353,16	21,53	93	93,0	0
373,16	19,39	89	89,0	0
403,16	16,3	83	82,7	—0,4
561,66	0	0	0	0

Таблица 4

Вещество	K	m	Температурный интервал T, ° K	$\Delta\lambda_{ср}$, %	$\Delta\lambda_{макс}$, %
CH_3OH	86,86	0,3713	273,16—473,16	1,0	1,8
$(CH_3)_2CO$	58,6	0,2536	273,16—353,16	0,3	0,7
H_2O	101,6	0,4096	273,16—373,16	0,2	0,5

Данные по поверхностному натяжению взяты из [5]. Звездочкой отчены точки, по которым определялись константы K и m.

ВЫВОДЫ

1. Предложена формула, связывающая теплоту парообразования жидсти при любой температуре с плотностями жидкости и насыщенного ра при этой температуре $\lambda = C(d_0 - d)^n$, дающая хорошее соответствие опытными данными в широком интервале температур.

2. Для температур, далеких от критической, можно пользоваться фор-лой: $\lambda = Cd_0^n$.

3. Предложена формула, связывающая теплоту парообразования жидсти с ее поверхностным натяжением при данной температуре, $\lambda = K\sigma^m$, ющая хорошее соответствие с опытом в широком интервале температур.

Поступила
24.XII.1954

ЛИТЕРАТУРА

М. Х. Карапетьянц, Теплоты испарения низших углеводородов C_1— C_4, Физико-химические свойства индивидуальных углеводордов, вып. 4, под ред. М. Д. Тиличеева, Гостоптехиздат, М.— Л., 1953.
А. И. Бачинский, Изв. Физ. института и Института биологической физики, 2, 60, 1922.
В. Л. Гурвич и Н. П. Сосновский, Избирательные растворители в переработке нефти, Гостоптехиздат, М.— Л., 1953.
ВТИ. Таблицы термодинамических свойств воды и водяного пара, основанные на экспериментальных данных, Госэнергоиздат, М.— Л., 1952.
Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин, т. 10, Советская энциклопедия, М., 1933.

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ЛЕЙКО-ОСНОВАНИЙ КРАСИТЕЛЕЙ В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ И В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

I. ЛЕЙКО-ОСНОВАНИЯ ТИАЗИНОВЫХ И ОКСАЗИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ

А. Т. Вартанян

Все красители при достаточно длительном освещении в присутствии кислорода претерпевают необратимое деструктивное фотоокисление [1]. Ряд красителей претерпевает обратимое восстановительное выцветание, в результате которого краситель переходит в соответствующее лейко-основание. Окисление (дегидрирование) лейко-основания приводит к регенерации красителя. Это свойство может быть использовано для спектрального контроля превращений, происходящих при восстановительно-окислительных процессах в красителях.

К числу типичных красителей, выцветающих в результате восстановления, принадлежат тиазиновые и оксазиновые красители, представляющие значительный интерес благодаря их фотохимическим и индикаторным свойствам.

Спектры поглощения лейко-оснований некоторых красителей упомянутых классов были исследованы до сих пор в буферных растворах в присутствии восстановителей [2—5]. Что же касается спектров поглощения лейко-оснований в твердом состоянии, то, насколько нам известно, они еще не исследованы, вероятно, вследствие трудностей, связанных с получением слоев, пригодных для спектрофотометрирования.

Нами было установлено, что некоторые красители различных классов в твердом состоянии переходят в присутствии газообразного сероводорода в неокрашенные соединения. Скорость образования этих соединений резко зависит от температуры и растет с ее повышением.

Детальное спектральное исследование бесцветных соединений показало, что в результате взаимодействия многих красителей с газообразным сероводородом образуется лейко-основание соответствующего красителя. Тем самым был найден способ непосредственного получения лейко-оснований красителей в твердом состоянии, без выделения их из растворов.

Настоящая работа помимо доказательства образования лейко-оснований при взаимодействии некоторых тиазиновых, оксазиновых и трифенилметановых красителей с газообразным сероводородом содержит результаты исследования спектров поглощения лейко-оснований как в твердом состоянии, так и в кислых растворах, а также превращений, претерпеваемых твердыми пленками лейко-оснований в присутствии кислорода. В данной статье приведены результаты исследования спектров поглощения лейко-оснований тиазиновых и оксазиновых красителей в кислых средах. Результаты исследования лейко-оснований в твердом состоянии будут приведены в следующих сообщениях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения пленок лейко-оснований красителей, пригодных для спектрофотометрирования, мы пользовались прибором, изображенном на рис. 1. Слой красителя *К* наносился на поверхность кварцевого «пальца» *А* путем осаждения из спиртового раствора. Стеклянная рубашка *Б*, в которую вставлялся «палец», была присоединена к высоковакуумной установке. На расстоянии 10 мм от слоя красителя ставилась кварцевая пластинка *В*. После тщательного удаления воздуха из сосуда в него впускался

ой сероводорд. Для ускорения реакции восстановления красителя сероводородом пература слоя красителя доводилась до 100°, а иногда и выше (130—150°). Нагрение красителя производилось маслом, налитым в «палец» и подогреваемым электричей спиралью. Во избежание оседания красителя на ерхность пластинки *В* во время обработки слоя сероородом кварцевый «палец» вставлялся в стеклянную ашку в таком положении, чтобы к пластинке была ащена не покрытая красителем сторона «пальца».

В присутствии газообразного сероводорода краситель степенно обесцвечивается. Время, необходимое для цветания, зависит от толщины и температуры пленки, акже от давления сероводорода и природы красителя. и 100° полное выцветание слоя метиленового голубого, щиной порядка 10 μ, наступает в течение несколь минут ($p_{H_2S} \approx 100$ мм). Было обнаружено, что обраощиеся неокрашенные соединения возгоняются с заной скоростью при температурах выше 80°. Благода этому можно было на поверхность кварцевой пластин осаждать возгонкой равномерные прозрачные слои окрашенных веществ, вполне пригодные для спектроюметрирования. После того как слой красителя оказался целиком выцветшим, поворотом «пальца» на 180° ой выцветшего красителя устанавливался против кварвой пластинки; после удаления сероводорода на кварцео поверхность возгонкой в вакууме наносился равноный слой выцветшего красителя.

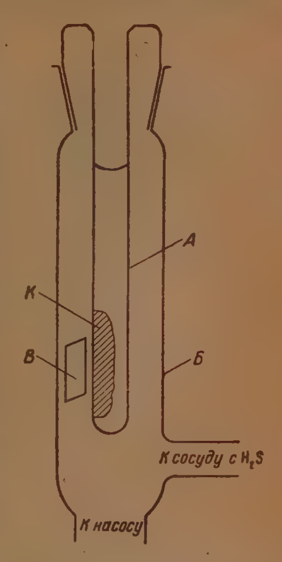


Рис. 1. Прибор для получения твердых слоев лейко-оснований красителей

Можно было, конечно, наносить краситель непосственно на кварцевую пластинку и на ней перевести в бесцветное соединение. Однако мы отказались от го пути по трем соображениям: во-первых, очень труд получить осаждением из раствора равномерные пленки онина и метиленового голубого, что весьма существенно и спектрофотометрировании; во-вторых, при осторожй возгонке на поверхности пластинки осаждается только цветное соединение, и можно быть уверенным, что на астинке красителя нет, и, в-третьих, при возгонке можно надеяться на дополнительно очистку бесцветного соединения от возможных следов примесей в красителе.

Были испытаны следующие красители: тионин (фиолетовый Лаута), метиленовый убой (свободный от хлористого цинка), тионин голубой 0 и капри синий. Все краели очищались перекристаллизацией из спиртового раствора.

Сероводород получался нагреванием смеси серы и парафина [6]. В опытах примелся тщательно высушенный сероводород.

Измерения спектров поглощения производились на кварцевом спектрофотометре -4.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В условиях вакуума бесцветные соединения, образующиеся при дейвии газообразного сероводорода на тиазиновые и оксазиновые красители твердом состоянии, остаются без изменений в течение неопределенно лгого времени. На воздухе, как на свету, так и в темноте, они приобреют окраску, совпадающую с окраской исходного красителя. Естествен было предположить, что образующиеся в описанных выше условиях сцветные соединения являются лейко-основаниями, которые при окиснии (дегидрировании) переходят в соответствующий краситель. Для дтверждения этого предположения был поставлен описанный ниже ыт.

Известно, что водные растворы лейко-оснований тиазиновых и оксановых красителей довольно быстро окрашиваются вследствие регенеции красителя. Если действие сероводорода на эти красители приводит образованию лейко-оснований, то водный раствор последних должен рейти в раствор соответствующего красителя. Кривые на рис. 2 и 3 едставляют собой спектры поглощения водного раствора метиленового лубого и капри синего для концентрации $5 \cdot 10^{-6}$ г/см³. Точки на этих кривых получены для водного раствора лейко-основания после регенерации расителя. Для удобства сравнения максимумы при 665 mμ (для метиленового голубого) и максимумы при 650 mμ (для капри синего) приведены

к одинаковой величине. Из этих рисунков видно, что точки лежат на кривых, и, следовательно, при действии сероводорода на тиазиновые и оксазиновые красители образуются соответствующие лейко-основания. С по-

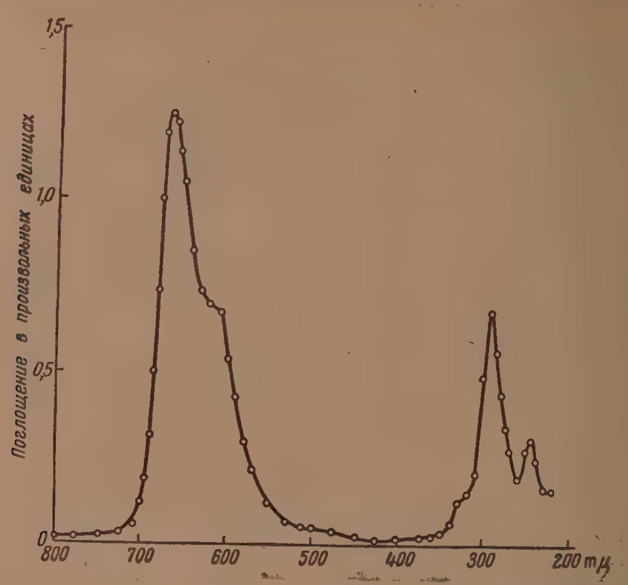


Рис. 2. Кривая — спектр поглощения водного раствора метиленового голубого, концентрация $5 \cdot 10^{-6}$ г/см^3; точки — то же для водного раствора лейко-основания после регенерации красителя

вышением температуры водного раствора лейко-основания скорость регенерации красителя резко возрастает. Регенерация красителя в водном

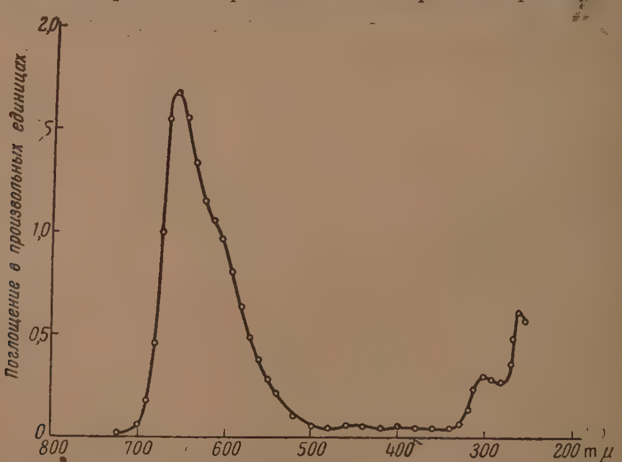


Рис. 3. То же, что на рис. 2, но для капри синего

растворе несомненно связана с дегидрированием лейко-основания кислородом, поскольку известно, что водный раствор лейко-основания метиленового голубого, запаянный в стеклянный сосуд и совершенно свободный от следов кислорода, остается неизменным в темноте, и только на свету слегка окрашивается, приобретая голубую окраску [7]. Эта фотореакция, повидимому, необратима.

Холст [2] полагает, что в растворе децинормальной соляной кислоты ко-основание метиленового голубого настолько стабильно, что изменая кривая поглощения целиком должна быть приписана лейко-осноию. Эта кривая воспроизведена на рис. 4 (кривая *1*). На ней видны три симума: сильный максимум при 255 mμ, средний — при 295 mμ и сла— при 330 mμ. В аналогичных условиях спектр поглощения лейкоования метиленового голубого, полученного восстановлением газоазным сероводородом (рис. 4, кривая *2*), также состоит из трех полос аксимумами при 250, 290 и 320 mμ. Несмотря на близкое совпадение их измерений с измерениями Холста, все же мы полагаем, что полоса

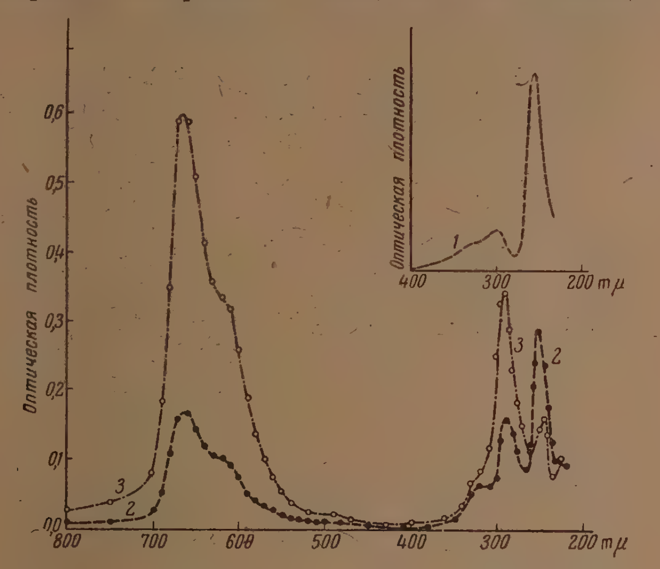


Рис. 4. *1* — спектр поглощения лейко-основания метиленового голубого в растворе 0,1 *N* HCl по данным Холста [2]; *2* — то же по нашим измерениям; *3* — то же, что кривая *2* спустя 20 час. после растворения

аксимумом при 290 mμ принадлежит не лейко-основанию, а регенеровавшему метиленовому голубому, поскольку ион последнего обладает тенсивной полосой поглощения с максимумом при 290 mμ (рис. 2). личие метиленового голубого в растворе следует и из поглощения в вимой области (кривая *2*). По мере старения раствора (рис. 4, кривая *3*) лоса поглощения лейко-основания с максимумом при 250 mμ исчезает, зато возрастает интенсивность полос метиленового голубого с максимами при 665, 290 и 245 mμ. Эти результаты показывают, что в растворе *N* HCl наблюдается переход лейко-основания в краситель, и по авнению с чистым водным раствором он лишь несколько затруднен. рис. 4, кроме того, следует, что регенерированный метиленовый голуй, по крайней мере, в течение 20 час. (кривая *3*) не претерпевает никаких щественных изменений в растворе 0,1 *N* HCl. В аналогичных условиях ектр поглощения тионина (фиолетовый Лаута) также подобен спектру глощения одновалентного иона тионина [3].

Совершенно иное наблюдается у лейко-оснований тиазиновых и оксаовых красителей в растворах с высокой концентрацией кислоты. На с. 5 приведены спектры поглощения лейко-основания метиленового лубого в растворе 5 *N* HCl, полученные спустя 1 ча и 20 час. (кривые *1* соответственно) после растворения. Прежде всего видно, что, как и для створа 0,1 *N* HCl (рис. 4), изменение характера поглощения является мед-

ленным процессом, однако в отличие от предыдущего случая спектр имеет сложный вид. Вместо полосы при 665 mμ появляется новая полоса с максимумом при 746 mμ. Помимо этой главной полосы наблюдается ря более слабых полос. В видимой области спектра их максимумы распо ложены при 676, 618, 570 (очень слабый) и 400 mμ. Этот спектр совпадает со спектром, полученным Льюисом и Бигельейзеном [8] для метиленового

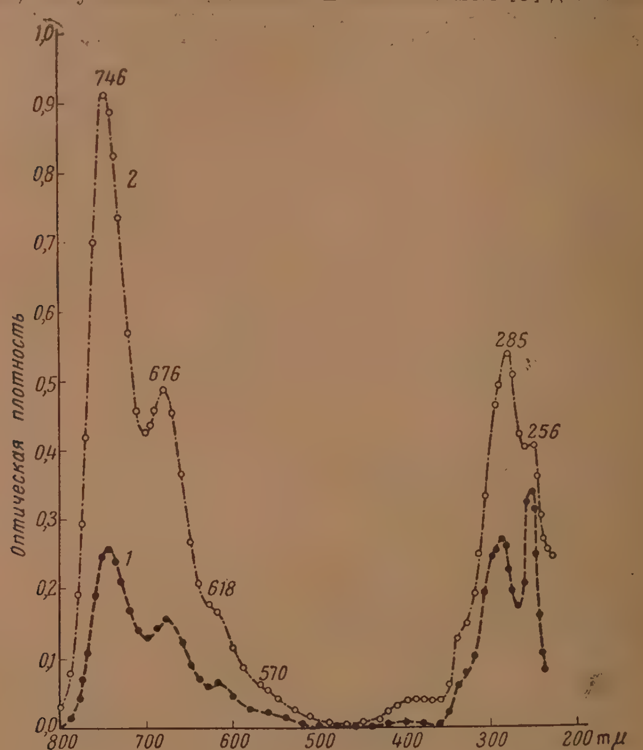


Рис. 5. Спектр поглощения лейко-основания метиленового голубого в растворе 5N HCl. *1* — спустя 1 час после растворения лейко-основания; *2* — спустя 20 час.

голубого в растворе 3M серной кислоты. Поэтому можно предположить что первой стадией превращения лейко-основания в растворе 5 N HC также является образование катиона красителя ($Кр^{+}$), и лишь на второ стадии совершается присоединение протона, ведущее к образованию но вого соединения $КрН^{++}$. Но можно думать, что на первой стадии обра зуется $КрН_2^{+}$, который впоследствии переходит в $КрН^{++}$. Авторы [8 на основании экспериментальных исследований и ряда соображений при ходят к заключению, что присоединение первого протона имеет место центрального атома азота. Близость побочных максимумов при 676 618 mμ к максимумам мономерного катиона метиленового голубого (66 и 608 mμ), казалось, свидетельствует об их принадлежности непрореаги ровавшему с кислотой метиленовому голубому, образовавшемуся в ре зультате регенерации. Однако, как показали опыты [8], кривая погло щения мономерного иона $КрН^{++}$ подобна кривой поглощения мономер ного иона метиленового голубого и содержит полосу с максимумом пр 676 mμ. На полученной нами кривой для $КрН^{++}$ наблюдаются четыре п лосы, интенсивность которых падает в сторону больших частот. Ра ность частот их максимумов равна 1390 $см^{-1}$. Возможно, что эти полос имеют колебательную природу. Отчетливо выраженная полоса при 400 m

всей вероятности, имеет происхождение, одинаковое с полосой при mμ, наблюдающейся у родственного метиленовому голубому краси- я — тионина — в растворе 4,8 N HCl. Она приписывается недиссо- рованным комплексам катиона и аниона [3]. В ультрафиолетовой асти наблюдаются полосы поглощения, характерные для соединения H^{++}. Если в растворе 5 N HCl могли бы длительно существовать ионы иленового голубого, то их присутствие привело бы к появлению макси-

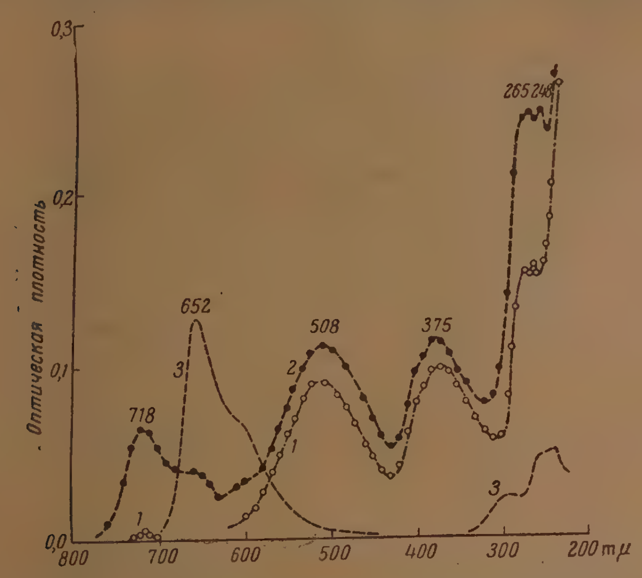


Рис. 6. *1* — спектр поглощения капри синего в растворе 5N HCl; *2* — спектр поглощения лейко-основания капри синего в растворе 5N HCl; *3* — спектр поглощения водного раствора капри синего. Все растворы были промерены спустя 16 час. после растворения

ма при 245 mμ. Отсутствие этой полосы на кривой *2* (рис. 5), повиди- му, также свидетельствует о принадлежности полос с максимумами 676 и 618 mμ иону KpH^{++}. Впрочем и для метиленового голубого раз- сть частот максимумов поглощения равна 1390 $см^{-1}$.

Подобно метиленовому голубому ведет себя и оксонин. В спектре глощения оксонина в кислом растворе Михаэлис и Граник [9] наблю- ли полосу с максимумом при 650 mμ, смещенную по отношению к макси- му одновалентного катиона на 75 mμ в сторону длинных волн. Спектр глощения одновалентного катиона капри синего подобен спектру ме- ленового голубого и оксонина (кривая *3*, рис. 6). Однако капри синий ислой среде с теми же значениями pH, при которых наблюдается бато- омный эффект для оксонина и метиленового голубого, обнаруживает основном гипсохромный эффект, что свидетельствует о присоединении отона преимущественно к атому азота одной из аминогрупп. Вероят- сть присоединения протона к центральному атому азота очень мала. видно из кривой *1* рис. 6. Действительно, по сравнению с коротко- лновой полосой при 510 mμ полоса с максимумом при 718 mμ крайне бая. Для обнаружения этой длинноволновой полосы указанные ав- ы [8] применяли весьма концентрированный раствор капри синего. так как поглощение такого концентрированного раствора могло быть учено только до 590 mμ, то, чтобы получить и коротковолновую полосу аксимумом при 510 mμ, они вынуждены были разбавить раствор в 50 . После введения поправки на концентрацию была построена кривая

поглощения в целом. Исследование лейко-основания капри синего в растворе $5N$ HCl показало, что в этих условиях сразу получается полная кривая поглощения смеси соединений, образующихся из капри синего при присоединении протона как к центральному атому азота, так и к азоту аминогруппы (рис. 6, кривая 2). Обращает на себя внимание большая величина максимума поглощения при 718 mμ. Она лишь несколько уступает максимуму при 510 mμ. Следовательно, в этих условиях присоединение протона к центральному атому азота и к азоту аминогруппы почти одинаково вероятно.

Гипсохромный эффект, наблюдающийся в кислых растворах капри синего, приписывается повышению основных свойств диметиламиногруппы, вследствие вывода ее из плоскости иона красителя под влиянием стерического эффекта метильной группы в орто-положении [8]. Из кривой 2 (рис. 6) следует, однако, что при переходе лейко-основания в двухвалентный ион KpH^{++} стерический эффект играет незначительную роль.

В заключение нам хотелось бы подчеркнуть что, давно установленное обратимое выцветание метиленового голубого в отсутствие кислорода наблюдалось на окрашенных желатиновых пленках [10], иногда в смеси с глицерином [11], при освещении видимым светом Следовательно, в упомянутых старых работах речь шла о фотовосстановлении красителя в присутствии различных восстановителей.

ВЫВОДЫ

1. При действии газообразного сероводорода на тиазиновые и оксазиновые красители в твердом состоянии образуются соответствующие лейко-основания.

2. Скорость образования лейко-оснований растет с повышением температуры красителя.

3. В условиях вакуума лейко-основания исследованных красителей (тионин, метиленовый голубой, тионин голубой и капри синий) при температурах выше 80° возгоняются с заметной скоростью.

4. Лейко-основания в растворе $0{,}1N$ HCl постепенно переходят в соответствующий краситель вследствие окисления (дегидрирования).

5. Лейко-основания в растворе $5N$ HCl переходят в двухвалентные ионы KpH^{++}, спектры поглощения которых совпадают со спектрами поглощения красителей в кислых растворах.

6. При переходе лейко-основания капри синего в двухвалентный ион KpH^{++} в растворе $5\,N$ HCl стерический эффект влияния метильной группы в ортоположении на диметиламиногруппу, повидимому, не играет заметной роли, поскольку протон присоединяется почти с одинаковой вероятностью как к центральному атому азота, так и к атому азота диметиламиногруппы.

Поступила
25.XII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, Изд-во АН СССР, М.— Л., 1947, гл.
2. G. Holst, Zur Photochemie der reversiblen Redox Prozesse, Lund, 1938.
3. L. F. Epstein, F. Karush, E. Rabinowitch, Journ. Opt. Soc. Amer., 31, 77, 1941.
4. F. Vlès, Arch. phys. biol., 16, № 5, Suppl. 27*, 1943, Chem. Abs., 40, 4290, 194
5. Е. П. Кострюкова, Автореферат диссертации, Ин-т физ. химии им. Л. В. Писаржевского, Киев, 1953.
6. L. Palasciano, Zs. analyt. Chem., 111, 263, 1938.
7. W. M. Clark, H. D. Gibbs, B. Cohen, Public Health Reports, 4 1130, 1925.
8. G. N. Lewis, J. Bigeleisen, Journ. Amer. Chem. Soc., 65, 1144, 194
9. L. Michaelis, S. Granick, Journ. Amer. Chem. Soc., 63, 1636, 1941.
10. П. П. Лазарев, Сочинения, т. 2, Изд-во АН СССР, М.— Л., 1950, стр. 44
11. A. Hübl, Wien. Mitteil., 268, 1909.

...СЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ — ПАР В СИСТЕМЕ АРГОН — КИСЛОРОД

В. Г. Фастовский и Ю. В. Петровский

Расширение областей промышленного применения чистого аргона ...еталлургия, сварочная техника, электровакуумная промышленность ...др.) требует точных физико-химических данных для обоснованного ...оектирования крупной газоразделительной аппаратуры. Аргон получ...ют ректификацией промежуточной фракции (отбираемой из воздухо...зделительных аппаратов), содержащей 10—12% аргона, кислород и ...имеси азота. Таким образом, данные о фазовом равновесии бинарной ...стемы Ar — O_2 представляют первостепенное значение для технологии ...лучения чистого аргона.

В литературе известна одна работа [1], посвященная изучению фазо...го равновесия в этой системе, выполненная так называемым лейденским ...тодом, в котором производится определение температуры и давления ...нца конденсации смеси известного состава, а затем, на основании термо...намических соотношений, вычисляется состав равновесного пара. ...я технических расчетов необходимы данные о равновесных составах ...дкости и пара при постоянном общем давлении (что имеет место при ректи...кации), которые представлены в упомянутой работе [1] в виде кривых ...мпература — состав жидкости и пара; свойства смеси, определяемые ...лой разницей в температурах кипения чистых компонентов (~3°), де...ют весьма затруднительным практическое использование таких кривых ...я построения диаграммы $x — y$ (состав жидкости — состав равновесного ... пара). Табличные же данные в работе [1] отсутствуют.

Эти обстоятельства указывают на целесообразность повторного иссле...вания равновесия в системе аргон — кислород методом, допускающим ...посредственное определение равновесных составов обеих фаз. Резуль...ты такого исследования излагаются ниже.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема установки показана на рис. 1. Камера равновесия *1*, выполненная из ла...ни, имеет внутренний диаметр 53 мм и рабочую высоту 70 мм (объем 155 см³); она ...змещена в криостате *2* из листовой красной меди диаметром 134 мм и высотой 350 мм ...бъемом около 5 л). Криостат помещен в железный кожух *3* диаметром 450 мм и изо...рован стеклянной ватой *4*. В камере равновесия находится мешалка *5*, вал которой ...веден через сальник *6* и связан с червячным колесом редуктора *7*, приводимого в дви...ение электромотором *8*. Гильза *9* для установки термопары также размещена в ка...ре *1*. Трубка *10* служит для подачи смеси и отбора пробы паровой фазы, трубка ... — для отбора пробы жидкости и трубка *12* — для присоединения манометров — ...утного *13* и пружинного *14*. Трубка *15*, идущая до дна криостата *2*, служит для на...ва жидкого азота, трубка *6*, с кольцевым перфорированным распределителем *17* — ...я подачи газа, перемешивающего жидкость в криостате. Уровень жидкого азота ...гистрируется указателем *18*, а давление в криостате — манометром *19*. Пары из крио...та выводятся по трубке *20* с вентилем, служащим для регулирования давления над ...дким азотом.

Измерение температуры в камере равновесия производилось при помощи медно...нстантовой термопары, калиброванной в Московском государственном институте ...р и измерительных приборов (МГИМИП), компенсационным методом с точностью ±0,05° (термо-э. д. с. измерялась с точностью до 1 μV).

Ч и с т ы е г а з ы. Аргон, содержащий примеси кислорода (0,1—0,2%) и азота ... 0,5—0,6%), подвергался дополнительной очистке на лабораторной установке [2], ...лючающей ректификационную колонну и серию печей с медью и металлическим каль-

цием, нагретых соответственно до 500 и 800° С. Кислород отбирался в жидком состоянии из конденсатора воздухоразделительного аппарата; предварительно чистота O_2 доводилась до 99,9% за счет получения загрязненного азота. В таких условиях работы аппарата в кислороде может содержаться лишь аргон [3]. Жидкий кислород сливался в газификатор емкостью 300 см³, затем испарялся в малолитражный стальной баллон под давлением 40—50 атм. Для составления смеси чистые газы перепускались в нужном количестве в баллон; по истечении суток производился контрольный анализ смеси.

Перед подачей жидкого азота в криостат камера равновесия *2* продувалась смесью и в ней создавалось избыточное давление в 700—1000 мм. рт. ст. Затем в криостат заливался жидкий азот и одновременно конденсировалась рабочая смесь в камере

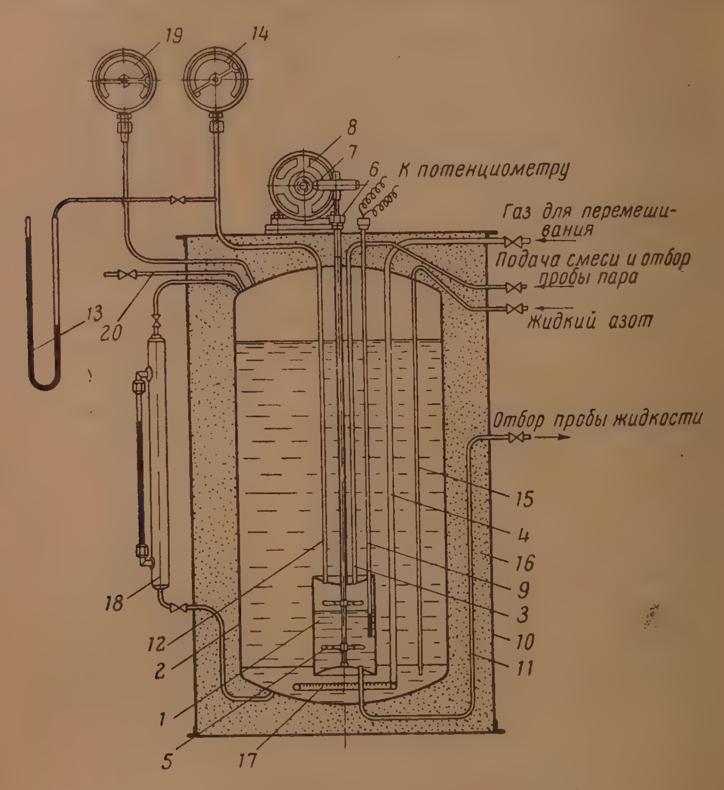


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

равновесия, куда она подавалась через редуктор по трубке *10*; количество сконденсированной смеси определялось по показаниям манометра, связанного с баллоном известной емкости, в котором приготовлялась смесь. В камере равновесия конденсировали от 60 до 80 л газообразной смеси; при этом уровень жидкости в камере не превышал $^2/_3$ ее высоты и был не менее $^1/_2$ высоты. Вентиль на трубке *20* прикрывался, и давление над жидким азотом повышалось в такой мере, чтобы достичь нужного давления над жидкостью в камере равновесия; для ускорения достижения состояния равновесия включалась мешалка. Производилось трехкратное определение температуры на протяжении 15 мин., совпадение показаний термопары свидетельствовало о достижении состояния равновесия при постоянстве давления, которое во всех опытах измерялось ртутным манометром *13*. Отбор пробы пара производился по трубке *10* в пипетку, заполненную водой, емкостью ~200 см³ с краниками в течение 1—1,5 мин.; предварительно производилась продувка трубки 100 см³ пара. При такой скорости отбора пара давление в камере равновесия практически не изменялось. Отбор пробы жидкости производился по трубке *11* диаметром 1,5 мм с максимально возможной скоростью. При продувке трубки *11* выводилось около 100 см³ газа. Для четырех намеченных давлений: 1,2 атм(912 мм рт. ст.), 1,5 атм (1140 мм рт. ст.), 1,7 атм (1292 мм рт. ст.) и 2,0 атм (1520 мм рт. ст.) измерения и отбор проб производились сначала в порядке нарастания давления, а затем в порядке его убывания.

Анализ отобранных проб производился на приборах Гемпеля с бюретками, градуированными через 0,1%.

ОПЫТНЫЕ ДАННЫЕ

Опыты проводились с шестью смесями различных составов. Полученые данные представлены в табл. 1.

Таблица 1

Равновесные составы мол. % аргона		Давление абсолютное, мм рт. ст.	Температура °K
в жидкости	в паре		
21,1	29,4	909	90,0
21,1	28,5	1134	93,2
21,2	28,1	1291	94,6
21,3	28,1	1515	96,4
27,7	36,8	908	90,6
27,8	36,8	1146	93,0
28,0	35,8	1291	94,3
28,0	35,4	1529	96,2
39,1	46,5	908	90,2
39,0	46,6	1144	92,6
38,9	46,0	1288	93,9
38,9	45,8	1526	95,8
49,7	57,7	912	89,9
49,6	57,3	1135	92,2
49,8	57,0	1296	93,6
49,6	57,0	1529	95,5
60,1	66,3	917	89,7
59,9	66,0	1143	92,0
59,9	66,0	2290	93,3
60,1	65,9	1524	95,2
83,0	86,6	912	89,3
83,2	86,8	1143	91,6
83,1	85,7	1293	92,9
83,1	85,5	1524	94,7

ОБРАБОТКА ОПЫТНЫХ ДАННЫХ

Опытные данные (табл. 1) нанесены на график $\lg \pi = f(1/T)$, причем ставы жидкости усреднены (колебания в составах не превышали 0,2% ія данной смеси). На этом же графике (рис. 2) нанесены точки для чистых іслорода [4] и аргона [5]. Опытные точки для каждой из шести смесей ожатся на прямые, располагающиеся между линиями для чистых кисорода и аргона. Пересекая полученные прямые линиями, параллельными оси абсцисс и соответствующими четырем выбранным значениям π 12, 1140, 1292 и 1520 мм рт. ст.), получаем корректированные значения T, оторые, совместно со значениями x, приведенными в табл. 1, позволяют остроить кривую $T = \varphi(x)$, как это сделано на рис. 3, для указанных четырех давлений.

Сопоставление зависимостей $T = \varphi(x)$, полученных нами и в работе], показывает хорошее совпадение: для большинства точек расхождене в значениях температуры не превышает 0,1° и лишь для отдельных чек достигает 0,2—0,25°.

Располагая зависимостью $T = \varphi(x)$ и используя уравнение ван-Лаара модифицированной форме [6], можно вычислить равновесные составы ара и сопоставить с ними полученные экспериментальные значения. Медика расчета изложена в работе [7]. Сущность его сводится к определению методом последовательных приближений значений коэффициентов

уравнения ван-Лаара и вычислению при их помощи коэффициентов активности, располагая значениями которых, можно вычислить равновесный состав пара. Коэффициенты уравнения ван-Лаара определяются выражениями:

$$A = \lg \gamma_a \left[1 + \frac{x_b \lg \gamma_b}{x_a \lg \gamma_a}\right]^2,$$
$$B = \lg \gamma_a \left[1 + \frac{x_a \lg \gamma_a}{x_b \lg \gamma_b}\right]^2, \quad (1)$$

где x_a и x_b — молярные доли легко- и тяжелолетучего компонентов; γ_a и γ_b — коэффициенты активности.

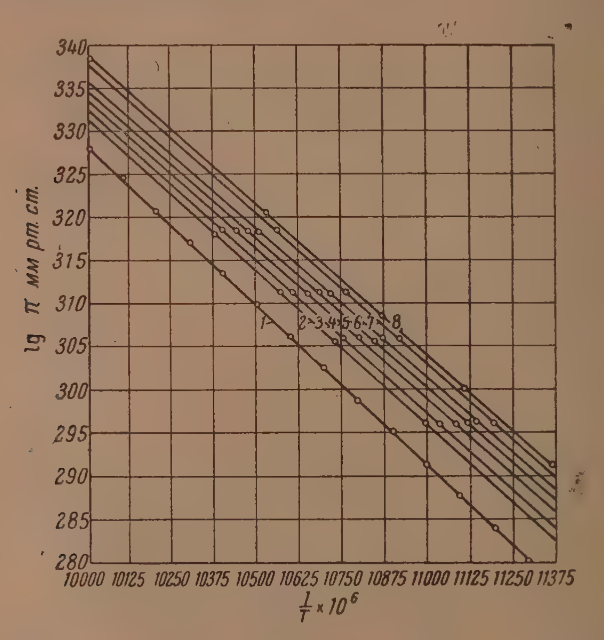


Рис. 2. Опытные данные в системе $\lg \pi = f(1/T)$. 1 — чистый кислород; 2 — смесь с 21,2 мол.% Ar; 3 — смесь с 27,9 мол.% Ar; 4 — смесь с 39,0 мол.% Ar; 5 — смесь с 49,7 мол % Ar; 6 — смесь с 60,0 мол.% Ar; 7 — смесь с 83,1 мол. % Ar; 8 — чистый аргон

В качестве базисной точки выбирается значение $x_a = 0,5$, для которого, в первом приближении, предполагается $\gamma_a = \gamma_b$; в этом частном случае уравнение, определяющее состав равновесного пара:

$$y_a = \frac{p_a x_a \gamma_a}{p_a x_a \gamma_a + p_b x_b \gamma_b}, \quad (2)$$

где p_a и p_b — упругости паров чистых компонентов при данной температуре (соответствующей смеси $x_a = 0,5$ мол. доли), принимает вид:

$$y_a = \frac{p_a}{p_a + p_b}. \quad (3)$$

Коэффициенты активности для каждого из компонентов вычисляются уравнениям:

$$\gamma_a = \frac{\pi y_a}{p_a x_a}, \qquad \gamma_b = \frac{\pi y_b}{p_b x_b}, \tag{4}$$

е π — общее давление.

Эти уравнения применимы в области умеренных давлений, где праведлив закон Дальтона. Затем вычисляются значения коэффициентов ктивности для ряда контрольных точек по уравнениям:

$$\lg \gamma_a' = \frac{A}{\left(1 + \frac{Ax_a'}{Bx_b'}\right)^2}, \qquad \lg \gamma_b' = \frac{B}{\left(1 + \frac{Bx_b'}{Ax_a'}\right)^2}, \tag{5}$$

це x_a' и x_b' — молярные доли легко- и тяжелолетучего компонента.

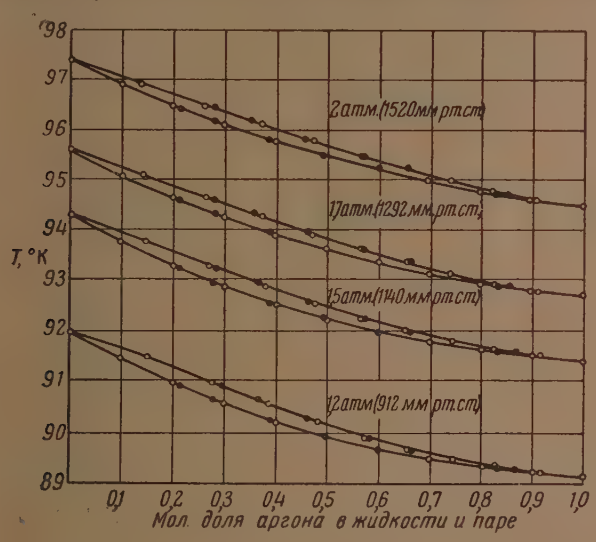


Рис. 3. Диаграммы T — (x,y) для четырех давлений

Для каждой из контрольных точек вычисляется общее давление по уравнению:

$$p_a x_a' \gamma_a' + p_b x_b' \gamma_b' = \pi_{\text{выч}}, \tag{6}$$

де p_a и p_b соответствуют температуре смеси состава x_a'.

Значение $\pi_{\text{выч}}$ сопоставляется с опытным значением и определяется шибка $\Delta\pi = \pi - \pi_{\text{выч}}$ для каждой из контрольных точек. Характер шибок (величина и знак) указывает на требуемое направление изменения значения y_a для базисной точки. Произведя такое изменение значения y_a, повторяют расчет, вновь определяя $\Delta\pi$ для каждой из контрольных точек. В тех случаях, когда выбранное значение y_a близко к действительному, характер ошибок уже не дает возможности судить о требуемом направлении изменения величины y_a, и для решения этого вопроса вычисляется средняя квадратичная ошибка: $\Delta\pi_{\text{ср}} = \sqrt{\frac{\Sigma(\pi - \pi_{\text{выч}})^2}{N}}$, где N — число контрольных точек (включая базисную). Выбирается то значение y_a, которому соответствует минимальная средняя квадратичная

ошибка. Располагая значениями коэффициентов A и B в уравнении ван-Лаара, соответствующими уточненному значению y_a для базисной точки, легко определить по уравнениям (5) величины коэффициентов активности для смеси любого состава (в частности, значения γ_a' и γ_b' для контрольных точек определяются в процессе уточнения величины y_a) и вычислить состав равновесного пара по уравнению:

$$y_a' = \frac{p_a x_a' \gamma_a'}{\pi_{\text{выч}}}. \tag{7}$$

Подобные расчеты были нами выполнены для системы аргон — кислород при четырех давлениях с использованием экспериментально определенных зависимостей $T = \varphi(x)$; результаты их представлены в табл. 2. При всех значениях оказалось, что состав равновесного пара, определенный для базисной точки ($x_a = 0.5$ мол. доли аргона) по уравнению (3), является наиболее точным, так как ему соответствует наименьшая квадратичная ошибка, определенная указанным выше методом. Повидимому, это объясняется тем, что изученная система не очень сильно отличается от идеальной. Тем не менее применение закона Рауля здесь недопустимо, так как получаемая при этом зависимость $T = \varphi(x)$ существенно отличается от установленной экспериментально.

Таблица 2

Содержание аргона в жидк. x мол. %	π=912 мм рт. ст. (1,2 атм)		π=1140 мм рт. ст. (1,5 атм)		π=1292 мм рт. ст. (1,7 атм)		π=1520 мм рт. ст. (2,0 атм)	
	T °K	Содержание аргона в паре y мол. %	T °K	Содержание аргона в паре y мол. %	T °K	Содержание аргона в паре y мол. %	T °K	Содержание аргона в паре y мол. %
0	91,98	0	94,30	0	95,60	0	97,40	0
10	91,48	15,04	93,76	14,61	95,08	14,14	96,90	13,92
20	90,98	27,68	93,28	27,07	94,64	26,45	96,46	26,11
30	90,56	38,57	92,87	38,02	94,25	37,51	96,08	37,21
40	90,19	48,40	92,52	47,91	93,89	47,56	95,74	47,33
50	89,88	57,43	92,22	57,03	93,60	56,86	95,44	56,64
60	89,65	65,93	91,97	65,70	93,34	65,63	95,18	65,53
70	89,46	74,37	91,78	74,30	93,10	74,27	94,95	74,22
80	89,30	82,81	91,62	82,77	92,91	82,60	94,74	82,53
90	89,18	91,30	91,48	91,20	92,76	91,15	94,56	91,08
100	89,07	100	91,35	100	92,66	100	94,43	100

В табл. 3 приведены значения коэффициентов A и B уравнения ван-Лаара для четырех различных давлений; пользуясь ими, можно вычислить состав равновесного пара для любого выбранного состава жидкости (x) на основании приведенных выше уравнений (5) — (7).

Таблица 3

Общее давление, π, мм рт. ст. . .	912	1140	1292	1520
Значения коэффициентов уравнения ван-Лаара $A = B$	0,09662	0,08426	0,06849	0,06391

На основании данных, приведенных в табл. 2, на рис. 3 построены кривые конденсации для четырех указанных давлений. На этой же диа-

амме нанесены точки, соответствующие равновесным составам пара, пределенным экспериментально и приведенным в табл. 1. Они хорошо овпадают с расчетными значениями, что позволяет использовать данные бл. 2 для построения диаграмм $x — y$, еобходимых для расчета ректификационной аппаратуры.

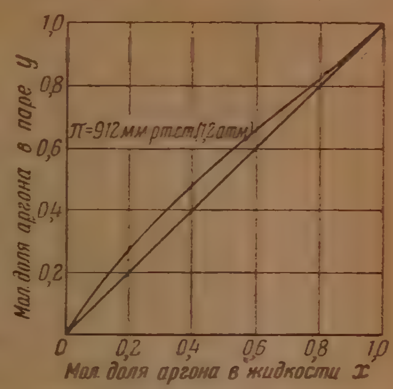


Рис. 4. Диаграмма $x — y$ для давления 912 мм рт. ст. (1,2 атм)

На рис. 4 построена такая диаграмма для давления $\pi = 912$ мм рт. ст. ,2 атм.). Характерной ее особенностью являются малые разности концентраций равновесных пара и жидкости в области высоких содержаний ргона, чем и объясняются затруднения, связанные с получением технически чистого аргона (~95% Ar) ектификационным методом. В то же ремя очевидно, что при достаточном исле тарелок в колонне (или при остаточной высоте слоя насадки) получение технически чистого аргона етодом ректификации вполне возможно, что и было экспериментально одтверждено нами в более ранней работе [8]. Полученные данные позоляют уточнить необходимое число тарелок в ректификационной колонне рименительно к поставленной задаче разделения.

ВЫВОДЫ

1. Изучено фазовое равновесие жидкости и пара в системе аргон — ислород при давлениях 912, 1140, 1292 и 1520 мм рт. ст. (1,2; 1,5; 1,7 2,0 атм). Получены данные о равновесных составах жидкости и пара соответствующих им температурах для шести различных смесей.

2. На основании экспериментально установленной зависимости температуры кипения от состава жидкости $T = \varphi(x)$ вычислены составы равновесного пара, с которыми сопоставлены опытные данные. Хорошее совпадение расчетных и опытных значений делает возможным применение равнения ван-Лаара с коэффициентами, значения которых приведены ля четырех исследованных давлений. Представленные данные позволяют остроить $x — y$ диаграмму, необходимую для расчета разделительной ппаратуры.

Электротехнический институт
им. В. И. Ленина
Москва

Поступила
31.XII.1954

ЛИТЕРАТУРА

. P. Bourbo, I. Ischkin, Phys. Zs. Sowjetun. 10, 271, 1936.
. В. Г. Фастовский. А. Е. Ровинский, Кислород, № 1, 36, 1952; Зав. лабор., 20, 537, 1951.
. В. Г. Фастовский, Ю. В. Петровский, Кислород, № 4, 21, 1948.
. H. J. Hoge, Journ. Res. Natl. Bur. Stand., 44, 321, 1950.
. A. M. Clark, F. Din, J. Robb, A. Misehels, T. Wassenaar, T. Zwietering, Physica, 17, 876, 1951.
. H. C. Carlson, A. P. Colburn, Ind. Eng. Chem., 34, 581, 1942.
. A. Rose, E. T. Williams W. W. Sanders, R. L. Heiny, J. F. Ryan, Ind. Eng. Chem., 45, 1568, 1953.
. В. Г. Фастовский, Ю. В. Петровский, Кислород, № 3, 21, 1952.

ДИСКУССИИ

О ТЕОРИИ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ МАКСИМУМОВ М. ШТАКЕЛЬБЕРГА

А. Н. Фрумкин

В 1951 г. появилась обзорная статья «Максимумы на полярографических кривых ток — напряжение» [1], с которой мы только недавно имели возможность ознакомиться. Отметим, что в обзоре Штакельберга, внесшего значительный вклад в область полярографического анализа, широко используются экспериментальные данные советских исследователей, особенно Т. А. Крюковой; в трактовке полярографических максимумов 2-го рода он полностью опирается на теорию, развитую А. Н. Фрумкиным, В. Г. Левичем и Т. А. Крюковой. В соответствии с более ранними работами советских [2] и немецких [3] исследователей Штакельберг принимает, что возникновение максимумов 1-го рода связано с тангенциальными движениями поверхности ртути, вызванными неравномерностью поляризации. Однако, по Штакельбергу, до сих пор не существует приемлемой теории, объясняющей спад тока при увеличении поляризации, наблюдаемый в случае этих максимумов; в частности, по мнению Штакельберга, предложенная А. Н. Фрумкиным и В. Г. Левичем теория максимумов 1-го рода [4—6] в этом смысле «не может удовлетворить» *. Штакельберг считает поэтому необходимым развить новую теорию полярографических максимумов. Покажем, что предложенная Штакельбергом теория ошибочна и что рассмотренные качественно Штакельбергом эффекты, как показывает количественная их трактовка в более ранних работах А. Н. Фрумкина и В. Г. Левича, не могут привести к спаду тока на кривых ток — напряжение при наличии тангенциальных движений поверхности электрода.

Рассмотрим вкратце ход рассуждений Штакельберга. Следуя ему, предположим для конкретизации проблемы, что капля в целом является катодом, а поверхность ртути заряжена отрицательно. В этих условиях относительно более сильная поляризация нижней части капли вызывает движение поверхности ртути, направленное вверх, к шейке капли. С этим движением связан конвективный перенос зарядов двойного слоя, который приводит к накоплению в верхней части капли избыточных зарядов в его обкладках, благодаря чему возникает электрическое поле, тормозящее движение поверхности. По Штакельбергу, накопление зарядов не может продолжаться до бесконечности, и тангенциальное движение может поддерживаться, только если в растворе имеется деполяризатор, например восстанавливающиеся катионы. Последние обмениваются с ионами двойного слоя и разряжаются на поверхности капли, что обеспечивает удаление избыточных зарядов. Этот процесс, который Штакельберг называет «эффектом обмена» (Austauscheffekt), по его мнению, является необходимым условием для поддержания тангенциального движения. При наступлении концентрационной поляризации, концентрация деполяризатора у поверхности капельного электрода падает до нуля, эффект обмена делается невозможным, и тангенциальное движение поверхности ртути затормаживается, вследствие чего происходит спад тока.

Нетрудно показать ошибочность этого рассуждения. В действительности присутствие деполяризатора совсем не является необходимым для поддержания тангенциальных движений при неравномерной поляризации капли. Объемная электропроводность раствора обеспечивает выравнивание нарушений плотности заряда в ионной обкладке двойного слоя, вызванных конвективным движением поверхности и в отсутствие деполяризатора. Соотношения эти были количественно разобраны в [4,5 и 6].

Рассмотрим сначала более простой случай капли, свободно движущейся в электрическом поле, созданном в электролите прохождением тока. Если капля идеально поляризуема и на ее поверхности не происходят реакции разряда или ионизации, т. е. «эффект обмена» Штакельберга полностью исключен, то имеет место равенство

$$u = \frac{aE\varepsilon}{2\mu + 3\mu' + (\varepsilon^2 / \varkappa)}, \tag{1}$$

---

* Штакельберг почти не излагает соображений, которые привели его к этому выводу. Упомянутые работы А. Н. Фрумкина и В. Г. Левича цитируются им; однако при чтении этой части работы Штакельберга создается впечатление, что основное содержание их осталось ему незнакомым.

u — скорость, приобретаемая под действием поля каплей в целом, E — напряже- поля на достаточном расстоянии от капли, a — радиус капли, ε — плотность за- ов во внешней обкладке двойного электрического слоя на границе ртуть/раствор, μ' соответственно вязкости раствора и ртути, $\varkappa$ — удельная электропроводность твора. Вывод уравнения (1) основывается на предположении, что изменения по- хностной плотности зарядов, вызываемые их конвективным переносом при движении ерхности, выравниваются благодаря объемной электропроводности раствора ртути (последнюю практически можно считать бесконечно большой).

Между скоростью движения поверхности ртути v относительно центра капли на экваторе, где эта скорость максимальна, и величиной u существует соотношение

$$v = \frac{3}{2} u = \frac{1}{2} \frac{3aE\varepsilon}{2\mu + 3\mu' + (\varepsilon^2/\varkappa)}. \qquad (2)$$

Величина $\varepsilon^2/\varkappa$, имеющая размерность вязкости, является количественным выра- нием эффекта торможения движения электрическим полем, возникающим вслед- ие конвективного переноса зарядов двойного слоя. Из (2) следует, что торможение , хотя и уменьшает скорость движения, не приводит, однако, к его остановке, как это нимает Штакельберг.

Уравнение (1) было подвергнуто опытной проверке на ртутных каплях, свобод- падающих в вязкой среде [7], при возможно тщательном устранении кислорода и гих деполяризаторов, и хорошо подтвердилось на опыте. Таким образом для воз- кновения тангенциальных движений поверхности присутствие деполяризатора из- пне. Необходимо отметить, что это обстоятельство не полностью ускользнуло от имания Штакельберга. Как явствует из примечания на стр. 251 цитированной ра- ы, Штакельберг первоначально предполагал, что при удалении воздуха из раствора ктролита (т. е. устранения возможности образования ионов ртути) движение ли ртути, возникающее при прохождении тока через раствор, должно прекра- ться. Опыт, однако, не подтвердил этого предположения. Остается непонятным, ему Штакельберг не учел этот полученный им результат в своих рассуждениях об ловиях возникновения полярографических максимумов.

Рассмотрим теперь те изменения, которые вносит в условия движения капли при- ствие в растворе деполяризатора. Вопрос этот также уже был подвергнут количе- енной трактовке [5, 6]. Для случая свободно движущейся капли можно получить ное решение задачи, если принять, что между плотностью катодного тока, прохо- дего через границу металл/раствор, j, и изменением разности потенциалов на этой гра- це при прохождении тока $\Delta\varphi$ существует линейное соотношение

$$\Delta\varphi = -wj, \qquad (3)$$

w — постоянная, которую формально можно рассматривать как некоторое сопро- вление на границе металл/раствор. Случаю идеально поляризуемой капли, т. е. $= 0$, соответствует $w = \infty$. Если поляризация имеет концентрационное происхож- ние, то величина w в различных частях капли различна, что мы, однако, пока не дем учитывать. При конечном w уравнение (2) нужно заменить на

$$v = \frac{1}{2} \frac{3aE\left(1 + \frac{a}{2w\varkappa}\right)^{-1}\varepsilon}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\left(1 + \frac{a}{2w\varkappa}\right)^{-1}} = \frac{1}{2} \frac{3aE\varepsilon}{(2\mu + 3\mu')\left(1 + \frac{b}{2w\varkappa}\right) + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}}. \qquad (4)$$

ак видно, при наличии конечной проводимости границы металл/раствор, скорость вижения капли уменьшается, а не увеличивается, несмотря на то, что наличие про- димости уменьшает эффект торможения, который в этом случае равен $\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\left(1 + \frac{a}{2w\varkappa}\right)^{-1}$, место $\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}$ для идеально поляризуемой капли. Происходит это потому, что одновремен- в том же отношении уменьшается падение потенциала в электролите вдоль поверх- сти капли, равное (при отсутствии конвективной электропроводности поверхности) $aE\left(1 + \frac{a}{2\varkappa w}\right)^{-1}$. При $w = 0$, согласно уравнению (4), $v = 0$, как это и следовало жидать для неполяризуемой капли, разность потенциалов, а следовательно, и погра- ичное натяжение на поверхности не изменяются при прохождении тока.

Развитая теория может быть приближенно перенесена на случай неравномерно оляризованной закрепленной капли, служащей катодом [6]. Наиболее существенное азличие между этим случаем и случаем свободной капли, движущейся в электри- еском поле, заключается в том, что для капли катода полный ток на каплю отличен т нуля. Как было показано, поле тока, текущего на капельный электрод, можно раз- ожить на поле симметричного радиального тока, текущего на каплю и вызывающего зменение концентрации восстанавливающегося вещества, и поле тока, проходящего ерез каплю (или по ее поверхности), как в случае свободно движущейся капли; ин-

теграл последнего компонента, взятый по всей поверхности капли, очевидно, равен нулю. Такое разложение позволяет приближенно перенести выводы, сделанные для свободно движущейся капли, на капельный электрод, если учесть, что разность потенциалов между различными точками в растворе у поверхности капли, определяющая разность пограничных натяжений и, следовательно, движение капли, в этом случае при постоянном w пропорциональна плотности тока на каплю j. Величина w при этом также оказывается функцией плотности поляризующего тока. Существенное осложнение вносит то обстоятельство, что величина w при наличии концентрационной поляризации, вообще говоря, различна в разных частях капли. Для первой ориентировки мы рассмотрим сначала выводы, к которым приводит теория, если предположить, что зависящая от плотности тока на каплю концентрация деполяризатора вблизи поверхности и, следовательно, величина w во всех точках поверхности капли одинаковы. Тогда скорость движения поверхности капли можно рассчитать, как это было показано в [6], по уравнениям, которые легко выводятся из уравнения (4). Для проверки правильности представления Штакельберга существенно определить зависимость φ от j, где j выражает теперь среднюю плотность тока, текущего на каплю. Так как изменения φ с j на катоде не малы, то вместо (3) нужно пользоваться уравнением

$$w = -\frac{\partial \varphi}{\partial j}. \tag{5}$$

Для дальнейших расчетов мы предположим, что зависимость φ от j подчиняется обычному уравнению полярографической волны разряда катионов с образованием амальгам:

$$\varphi = \varphi_{1/2} + \frac{RT}{n_{к}F} \ln\left(\frac{j_d}{j} - 1\right), \tag{6}$$

где j_d — плотность предельного тока диффузии при данном режиме движения раствора и ртути, n_k — валентность разряжающегося катиона. Из (5) и (6) следует

$$w = \frac{RT}{n_{к}Fj}\ \frac{1}{1-(j/j_{к})}. \tag{7}$$

Как вытекает из уравнения (7), при приближении j к j_d величина w возрастает, что, согласно уравнению (4), должно привести к увеличению тангенциальной скорости v и дальнейшему возрастанию j.

Для того чтобы составить себе полное представление о зависимости v от j, необходимо еще учесть, как было разъяснено выше, что в рассматриваемом случае величина E в уравнении (4) в первом приближении должна считаться пропорциональной j. Это приводит к следующему соотношению [см. [6], уравнение (6)]:

$$v \sim \frac{ak'}{\varkappa} j\varepsilon : \left\{(2\mu + 3\mu')\left[1 + k''\frac{j}{j_d}\left(1 - \frac{j}{j_d}\right)\right] + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\right\}, \tag{8}$$

где k' и k'' — постоянные. Из уравнения (8) следует, что при постоянном ε, v монотонно возрастает с j во всем интервале возможных изменений j, и максимум на кривой зависимости v от потенциала электрода, с которым связано появление спада тока, может возникнуть только за счет изменения величины ε при изменении потенциала. Таким образом в рамках изложенной элементарной теории нельзя объяснить спада тока, наблюдаемого в случае полярографических максимумов, концентрационной поляризацией, как это делает Штакельберг. Ошибка Штакельберга в этой части работы заключается в том, что, учитывая возрастание торможения, вызванного конвективным переносом зарядов при наступлении значительной концентрационной поляризации (т. е. при переходе за потенциал полуволны), он не учитывает одновременного возрастания разностей потенциалов между различными точками поверхности капли.

Кроме эффекта обмена, Штакельберг рассматривает влияние, которое оказывает на развитие полярографических максимумов движение содержащего деполяризатор раствора вдоль поверхности капли от точек с более низким пограничным натяжением к точкам с более высоким. Так как скорость движения жидкости имеет наибольшее значение на границе ртуть/раствор, то близлежащие к границе раздела слои текут под более отдаленными, остающимися относительно неподвижными. Это явление Штакельберг называет «эффектом подтекания» (Unterströmungseffekt).

Как впервые было замечено З. А. Иофа, В. В. Лосевым и И. И. Третьяковым [8] и количественно разобрано А. Н. Фрумкиным и В. Г. Левичем [4] *, движение электролита по-разному влияет на подачу деполяризатора в случае отрицательных и положительных максимумов. В случае отрицательных максимумов движение, направленное

* Заметим, что Штакельберг не цитирует этих работ.

ижней части капли к ее шейке, приводит нижнюю часть капли в соприкосновение вежим необедненным раствором, в то время как к верхней части капли поступает твор, уже потерявший часть деполяризатора при соприкосновении с ее нижней тью. Благодаря этому поляризуемость верхней части капли оказывается повышен- по сравнению с поляризуемостью нижней, причем это различие должно выступать сильнее, чем больше изменяется концентрация растворенного вещества при прохож- и мимо поверхности капли, т. е. чем сильнее выражена концентрационная поля- ация. Различие в поляризуемостях приводит к тому, что сдвиг потенциала при хождении тока в верхней части капли оказывается относительно бо́льшим, а в ниж- относительно меньшим, чем это можно было ожидать при учете одних только етрических факторов. В результате превышение сдвига потенциала нижней части ли над сдвигом потенциала верхней, определяющее градиент пограничного натя- ия и тангенциальное движение поверхности ртути, оказывается сниженным, а заметном обеднении раствора может даже обратиться в нуль. Это приводит к ослаб- ию движения в случае отрицательных максимумов и к спаду тока при наступлении центрационной поляризации. В случае положительных максимумов свежая струя твора движется сверху вниз, ослабляя без того относительно более слабую поля- ацию верхней части капли, что приводит к устойчивости движения поверхности, равленного сверху вниз; скорость этого движения при возрастании поляризации вает только из-за убывания ε при приближении к точке нулевого заряда (макси- у электрокапиллярной кривой) ртути. Для количественного рассмотрения этих ений необходимо учесть, что, в отличие от предполагавшегося ранее в первом ближении, величины w и j_d в разных частях капли в действительности различны о-разному зависят от среднего значения j.

Трактовка роли «эффекта подтекания» в развитии движений, характеризующих ярографические максимумы, у Штакельберга во многих отношениях близка к кар- е, данной А. Н. Фрумкиным и В. Г. Левичем. Однако, вместо того чтобы искать ве- ину разности потенциалов между различными точками поверхности капли, опреде- ющую разность пограничных натяжений и скорость тангенциального движения ерхности, Штакельберг сосредоточивает внимание на определении условий, при орых во всех точках поверхности может осуществляться «эффект обмена», необхо- ый, по его мнению, для поддержания тангенциального движения. С этой точки ния, остается, однако, непонятным, почему наступление концентрационной поляри- и не приводит к спаду тока в случае положительных максимумов. Неправиль- ть трактовки Штакельберга хорошо видна на примере единственного приводимого количественного расчета. Поскольку для поддержания движения по Штакельбергу бходима подача вещества к шейке капли, которая осуществляется благодаря «эф- ту подтекания», Штакельберг вычисляет величину $\Delta^0 C$ — изменения концентрации ль поверхности капли. От $\Delta^0 C$, очевидно, зависит эффективность переноса вещества енциальной струей раствора, т. е. величина «эффекта подтекания». При помощи внения полярографической волны Штакельберг находит

$$\Delta^0 C = C^* \frac{nF}{RT} \frac{e^p}{(e^p+1)^2} \Delta E_{\text{к}}, \qquad (9)$$

C^*, по Штакельбергу, — концентрация деполяризатора в объеме раствора, $\Delta E_{\text{к}}$— енение потенциала катода $E_{\text{к}}$ вдоль поверхности капли и $p = (E_{\text{к}} - E_{1/2})nF/RT$. акельберг считает все величины, входящие в правую часть уравнения (9), кроме p, тоянными и выводит отсюда, что величина $\Delta^0 C$ проходит через максимум при $E_{\text{к}} =$ $_{1/2}$, в чем он и видит причину спада тока при наступлении заметной концентрационной ризации в случае отрицательных максимумов. В действительности, как было разъ сно выше, величина $\Delta E_{\text{к}}$ в случае отрицательных максимумов сама сложным обра- зависит от плотности поляризующего тока, и именно ее изменение и определяет й изменение скорости движения капли при возрастании поляризации.

Для проверки правильности представлений Штакельберга имеет значение появив- ся одновременно с разбираемой статьей работа Т. И. Поповой и Т. А. Крюковой [9]. ледняя опровергает, в частности, утверждение Штакельберга (стр. 241). «Этим (т. е. ествующей теорией положительных максимумов 1-го рода—*автор*), однако, не объя- ется, почему эти максимумы не возрождаются вновь при переходе через нулевой енциал в виде отрицательных максимумов».

Как явствует из изложенного выше, условия развития движений при полярогра- еских максимумах 1-го рода чрезвычайно осложнены тем, что определяющая на- вление и скорость тангенциального движения поверхности ртути неравномерность ризации капли, в свою очередь, весьма сложным образом зависит от этих движе- , влияющих как на силу суммарного поляризующего тока, так и на его распределе- по поверхности капли. В работе Т. И. Поповой и Т. А. Крюковой для упрощения условий ток, протекание которого создает разности потенциалов между различ- и точками в растворе у поверхности капли, был отделен от тока, текущего на каплю. ой целью капля помещалась в электролит, например 0,01 N $KClO_4$, через который помощи двух платиновых электродов пропускался ток. Напряжение поля в элект-

ролите составляло 0,2—0,7 V/см, чему соответствует разность потенциалов между полюсами обтекавшейся током капли, равная 0,03—0,1 V. Капля одновременно служила катодом, на котором разряжались ионы Hg_2^{2+}. Последние присутствовали в растворе, однако в столь малой концентрации, что без наложения внешнего поля ток, текущий на каплю, не вызывал заметных движений поверхности, и на поляризационной кривой наблюдалась лишь площадка нормального тока диффузии. Ток, текущий на каплю, служил таким образом только индикатором движений, вызываемых посторонним электрическим полем. В этих условиях при наложении внешнего электрического поля на поляризационной кривой в полном согласии с теорией А. Н. Фрумкина и В. Г. Левича появляются два полярографических максимума — положительный и отрицательный, чем снимается выдвинутое Штакельбергом возражение. Как нашли Т. И. Попова и Т. А. Крюкова, зависимость силы тока от потенциала следует уравнению (2), если учесть, что согласно В. Г. Левичу [10], величина j пропорциональна $v^{1/2}$. Описанные явления наблюдались при весьма малых концентрациях деполяризатора, например, на фоне 0,01N $KClO_4$ при $[Hg_2^{2+}] = 5 \cdot 10^{-5}$ N, что лишний раз доказывает неправильность представления Штакельберга о необходимости осуществления «эффекта обмена» для возникновения полярографических максимумов *. Далее, ток на каплю практически на всем протяжении поляризационной кривой (ср. рис. 3 и 5 цитированной работы) был предельным током диффузии, так что согласно уравнению (7) величину w в уравнении (4) можно было считать бесконечно большой. Наступление концентрационной поляризации при правильном выборе условий возбуждения движения, таким образом, отнюдь не мешает существованию полярографических максимумов.

Очевидно, что результаты опытов Т. И. Поповой и Т. А. Крюковой не совместимы с теорией Штакельберга.

Упомянем еще в заключение, что в другой более поздней работе [11] Штакельберг, рассматривая условия образования поверхности растущей капли, указывает на необходимость учета, помимо тангенциальных движений, приводящих к появлению полярографических максимумов 2-го рода, еще некоторого особого «эффекта пристройки» (Anbaueffekt), который может дать дополнительное увеличение предельного тока диффузии, доходящее до 13%. Смысл разграничения между движениями, приводящими к максимумам 2-го рода, и «эффектом пристройки» у Штакельберга нам остался неясен.

В действительности распределение скоростей в растворе вблизи растущей капли полностью охватывается трактовкой максимумов 2-го рода, которая была дана в упомянутых работах советских авторов, и учет каких-либо дополнительных эффектов при рассмотрении тангенциального движения поверхности растущей капли является излишним.

Академия наук СССР
Институт физической химии

Поступила
17.II.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Stackelberg, Fortschr. chim. Forsch., 2, 229, 1951.
2. А. Н. Фрумкин, Б. П. Брунс, Acta phys. chim. URSS, 1, 232, 1943; Б. П. Брунс, А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа, Л. Ванюкова, С. Золотаревская, Журн. физ. химии, 13, 786, 1939; Б. П. Брунс, А. Н. Фрумкин, Л. В. Ванюкова, С. Золотаревская, Acta phys. chim. URSS, 9, 359, 1938.
3. W. Seidel, Angew. Chem., 48, 463, 1935; H. Antweiler, Z. Elektrochem., 44, 719, 1938; M. Stackelberg, H. Antweiler, L. Kieselbach, Z. Elektrochem., 44, 663, 1938.
4. А. Н. Фрумкин, В. Г. Левич, Журн. физ. химии, 19, 573, 1945; Acta phys. chim. URSS, 20, 769, 1945.
5. В. Г. Левич, Журн. физ. химии, 21, 689, 1947.
6. А. Н. Фрумкин, В. Г. Левич, Журн. физ. химии, 21, 1335, 1947.
7. И. А. Багоцкая Журн. физ. химии, 23, 1231, 1949.
8. З. А. Иофа, В. В. Лосев, И. И. Третьяков, Журн. физ. химии, 19, 358, 1945.
9. Т. И. Попова, Т. А. Крюкова, Журн. физ. химии 25, 283, 1951.
10. В. Г. Левич, Журн. физ химии 22, 721, 1948.
11. M. Stackelberg, Z. Elektrochem., 57, 338, 1953.

---

* При повышении концентации ионов Hg_2^{2+} в растворе высота полярографических максимумов в условиях опытов Т. И. Поповой и Т. А. Крюковой росла пропорционально этой концентрации до тех пор, пока последняя не достигала примерно значения $2 \cdot 10^{-4}$ N при концентрации фона 0,01 N. На таком фоне при более высоких концентрациях Hg_2^{2+} ток на каплю вызывает уже заметные тангенциальные движения и без наложения внешнего поля, что приводит к нарушению симметрии положительной и отрицательной ветви поляризационной кривой и осложнению картины явления.

ЗАМЕТКА ПО ТЕОРИИ ПОРИСТЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Дж. Дж. Коулмен

Замечания, изложенные здесь, относятся к статье М. Д. Кочергинского и П. Д. Лу-цева [1] «О поляризации пористого окисно-марганцевого электрода марганцево-цин-ого элемента». При обсуждении теории этих электродов вышеназванные авторы ают заключение, что потенциал частиц MnO_2 в начальной стадии разряда не оди-ков во всем объеме электрода. После того как в течение некоторого времени имел то разряд, потенциал частиц может быть несколько различным, но весьма трудно ить о том, насколько это различие может иметь место в начальной стадии раз-да. Заключение М. Д. Кочергинского и П. Д. Луковцева кажется мне парадо-льным.

Обсуждение этого парадокса затрагивает основные положения существующих рий пористых электродов [2, 3] и представляет поэтому общий интерес.

Мне кажется неестественным полагать, что частицы MnO_2 в катоде могут обладать личными потенциалами до того, как имел место какой-либо разряд. Вероятно, что которые частицы были восстановлены, в то время как другие восстановлены не ли. Авторы статьи при обсуждении не указывают каких-либо физических процессов, орые смогли бы привести к такому восстановлению.

Напротив, на стр. 666 при обсуждении того, что имеет место после разряда, они орят: «Так как частицы в агломерате соединены между собой электропроводным летом, то между ними возникает ток, направленный от частиц с большим потенциа-и к частицам с меньшим потенциалом...». Здесь они, повидимому, имеют в виду оцесс, имеющий место после прекращения работы элемента и ведущий к некоторо-сокращению разности потенциалов, возникающей в результате разряда или како-либо другого процесса.

К парадоксальному заключению о том, что разность потенциалов частиц агломерата жна существовать и в начале разряда, авторы приходят, применяя закон Кирхгофа ористому электроду. Они рассматривают электрод, разделенным на 1, 2..., n слоев, ди которых слой n является внешним, и выводят уравнение

$$(i_1 + i_2 + \ldots + i_{n-1})\, dr_1 = i_n\, dr_2\,, \tag{1}$$

i_s — поляризующий ток, проходящий в s-ом слое dr_1 — сопротивление, оказывае- электролитом (ионному) току, проходящему через любой слой к соседнему, и — аналогичное сопротивление, связанное с проводящим скелетом сажи. Продолжая ее, они говорят (a), что

$$i_1 + i_2 + \ldots i_{n-1} > i_n \tag{2}$$

то (b) сопротивление электролита dr_1 больше сопротивления проводящего скелета

. Положение (a), в общем, должно быть справедливым для больших n. Положение будет справедливым или ложным в зависимости от состава электрода; однако здесь не нуждаемся в рассмотрении случаев, в которых оно заведомо ошибочно.

Положения (a) и (b) отвергают уравнение (1), которое выше было выведено на ове предположения о постоянстве потенциалов, и это приводит авторов к выводу, потенциалы частиц агломерата никогда не могут быть одинаковыми.

Разрешение этого парадокса становится очевидным, если мы продолжим анализ, орый ведет к вышеприведенному уравнению (1). М. Д. Кочергинский и П. Д. Лу-цев, применяют закон Кирхгофа только к одному разветвлению рабочей сети. именим его ко всем разветвлениям. При $n = 3$ получим

$$(i_1 + i_2)\, dr_1 = i_3\, dr_2\,,$$

$$i_1 dr_1 = (i_2 + i_3)\, dr\,.$$

уравнения могут быть разрешены, давая при этом

$$i_1/i_3 = dr_2/dr_1\,, \tag{3}$$

$$i_2 = 0\,. \tag{4}$$

Аналогичный анализ общего случая дает

$$i_1/i_n = dr_2/dr_1\,, \tag{5}$$

$$i_2 = i_3 = i_4 = \ldots = i_{n-1} = 0. \tag{6}$$

Уравнения (3)—(6) показывают, что поляризационный ток всегда концентрируется в двух внешних слоях, не зависимо от того, что они могут быть как угодно малыми. При $n \to \infty$ плотность поляризующего тока в этих слоях будет бесконечно большой.

Когда анализ такого рода приводит к бесконечно большой плотности тока, становится понятной природа внесенной ошибки. Где-то мы не включили, повидимому, одно сопротивление.

Авторы вслед за Даниель-Беком [3], полагают, что поляризующий ток проходит через математическую «...поверхность раздела твердой и жидкой фаз...». Предполагается, что эта математическая поверхность, имеющая нулевое измерение в направлении движения тока, не оказывает сопротивления поляризующему току.

Деполяризующее действие действительно имеет место в частицах MnO_2, и поляризующий ток является настоящим током, встречающим настоящее электрическое сопротивление. Частью он состоит из электронов, проходящих через частицу MnO_2.

Если мы обозначим r сопротивление, которое встречает поляризующий ток в каждом из слоев, то получим вместо написанного выше уравнения (1)

$$(i_1 + i_2 + \ldots i_{n-1})\ dr_1 + i_{n-1}r = i_n\,dr_2 + i_n r,$$

и парадокс Кочергинского и Луковцева исчезает.

Более того, дальнейший анализ на основе закона Кирхгофа не показывает, что деполяризующий ток ограничен внешними слоями. Действительно, его распределение зависит от относительных значений r, dr_1 и dr_2. Мы не находим никакой бесконечно большой плотности тока.

Было бы неудобно выполнять детальный анализ в этой короткой заметке, тем более что полная теория была опубликована несколько лет назад [2]. Более новая теория и старая теория становятся идентичными, если положить в последней, что $r = 0$. Математически его теория является специальным случаем старой теории и не содержит противоречия. Однако при практическом использовании они оказываются неадекватными.

Burgess Battery Company
Freeport, Illinois
USA

Поступила
23. II. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Д. Кочергинский, П. Д. Луковцев, Журн. физ. химии, 28,661, 1954.
2. J. J. Coleman, Trans. Electrochem. Soc., 90, 557, 1946.
3. В. С. Даниель-Бек, Журн. физ. химии, 22, 697, 1948.

ОТВЕТ Дж. Дж. КОУЛМЕНУ

М. Д. Кочергинский, П. Д. Луковцев

В опубликованной нами статье [1] было указано на необоснованность предположения Коулмена [2] о постоянстве потенциала всех частиц MnO_2 в агломерате окисно-рганцевого электрода в начальной стадии его разряда. Это предположение привело улмена к ошибочному выводу о распределении плотности поляризующего тока инимумом в середине агломерата.

Однако в замечании [3] на нашу статью [1] Коулмен считает физически необоснонным наше заключение о непостоянстве потенциала частиц MnO_2 в начальной стадии зряда окисномарганцевого электрода и указывает на якобы допущенную нами ибку при выводе уравнения (1) [3], которое было использовано нами для доказаьства ошибочности указанного выше вывода Коулмена о распределении плотности ляризующего тока внутри агломерата.

В связи с замечанием Коулмена [3] необходимо указать на следующее. Считая, в начальный момент разряда не может быть разницы в значениях потенциала отдельных частиц MnO_2, Коулмен связывает изменение потенциала этих частиц лько с их восстановлением и пренебрегает нашим указанием на то, что «потенциал астиц двуокиси марганца является функцией объемной плотности поляризующего ка j_v в данной точке» (стр. 661 [1]). Таким образом, при включении тока измеряемая личина потенциала φ частиц MnO_2 определяется не только степенью восстановления их частиц, но и величиной возникающей при этом поляризации, а также наличием ических потерь напряжения, имеющих разную величину для частиц, находящихся различных слоях агломерата.

В своей заметке [3] Коулмен дает подробный анализ уравнения (1) [3], выведенго нами на основе предположения Коулмена о постоянстве потенциала φ частиц O_2. Результаты этого анализа совпадают с нашими выводами и, таким образом, укавают на физическую необоснованность предположения Коулмена, положенного основу вывода уравнения (1) [3]. При этом следует указать, что в практически пользуемых марганцево-цинковых элементах сопротивление проводящего скелета ломерата всегда меньше сопротивления электролита в порах агломерата. Поэтому не считали необходимым рассматривать в статье [1] следствия, вытекающие из ых предположений о величинах указанных сопротивлений.

Последующая корректировка Коулменом уравнения (1) [3] с целью ликвидации имого «парадокса» путем введения поправок на падение напряжения при прохожнии тока через частицы MnO_2 эквивалентно отказу от предположения об одинаковом тенциале частиц MnO_2 в начале разряда, так как указанное падение различно для стиц, находящихся в разных слоях агломерата.

Экспериментальные методы определения изменений потенциала φ частиц MnO_2 реальных условиях их работы в агломерате не позволяют отдельно измерить такие агаемые этих изменений, которые зависят от плотности тока, т. е. поляризацию стиц MnO_2 и омические потери, связанные, например, с прохождением тока через стицы MnO_2. Принятый в работе [1] экспериментальный метод дал возможность ределить наряду с потенциалом φ частиц MnO_2 только омические потери на электроюводном (графитовом) скелете и в порах агломерата, заполненных электролитом.

Все сказанное выше указывает на необоснованность как замечаний, сделанных оулменом [3], так и некоторых выводов его более ранних работ [2].

Поступило
7. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

М. Д. Кочергинсиий и П. Д. Луковцев, Журн. физ. хим., 28, 661, 1954.
G. G. Coleman, Trans. Electrochem. Soc., 90, 445, 1946; Journ. Electrochem. Soc., 98, 26, 1951.
Дж. Дж. Коулмен, Журн. физ. химии, 29, 1323, 1955.

ОТВЕТ НА «ЗАМЕЧАНИЯ» А. Ф. КАПУСТИНСКОГО *

М. Х. Карапетьянц

Если кратко охарактеризовать сущность «Замечаний» А. Ф. Капустинского [3], то она сводится к следующему: в [1] было обращено внимание на возможность широкого применения линейного уравнения

$$G_{II} \approx AG_I + B, \tag{1}$$

в котором сопоставляются значения данного свойства G в рядах подобных соединений. Это уравнение для частного случая, когда $G = \Delta H(U)$, принимает вид

$$\Delta H_{II} \approx A\Delta H_I + B. \tag{2}$$

А. Ф. Капустинский утверждает, что уравнение (2) является частным случаем предложенного им ранее [4] «правила термохимической логарифмики»

$$\frac{\Delta H}{w} = a \lg z + b, \tag{3}$$

где w — валентность и z — менделеевское число.

По этому поводу считаю необходимым отметить следующее.

Сопоставление, отвечающее уравнению (2), было приведено в [1] в числе примерно 20 других графиков и примеров, соответствующих применению соотношения (1) к самым разнообразным свойствам. [При этом речь шла, разумеется, об общем методе без каких-либо претензий на авторство ч а с т н ы х закономерностей вида (1).] Поэтому рассмотрение связи того или другого соотношения вида (1) с ранее описанными другими методами расчета тех же свойств не отвечало характеру этой статьи, тем более что она была написана в виде краткой заметки (письма в редакцию).

Следовательно, я не касался уравнения (3) не потому, что не мог привести в соотношение уравнения (2) и (3) (которые, естественно, как-то связаны, поскольку оба относятся к тепловым эффектам), а по причинам, обусловленным самим содержанием заметки [1], носящей характер предварительного сообщения.

Кроме того, в конце [1] было сказано, что возможность теоретического толкования уравнения (1) будет рассмотрена дополнительно. Поэтому обвинение меня в эмпиризме, содержащееся в § 2 и 4 [3], является, по крайней мере, преждевременным.

По существу этим можно было бы и ограничиться в ответе на «Замечания» А. Ф. Капустинского. Однако в них содержатся утверждения, с которыми я согласиться не могу. Поэтому позволю себе кратко на них остановиться.

Несколько слов о § 1 «Замечаний». Общеизвестно, что разностные расчеты имеют широкое применение. Так, в органической химии широко распространены вычисления, основанные на одинаковом изменении данного свойства на каждую группу CH_2 в одном гомологическом ряду. Говоря же о «законе постоянных разностей», А. Ф. Капустинский опять все сводит к тепловым эффектам, хотя,—напоминаю еще раз— в заметке [1] речь шла о свойстве G вообще; специально на тепловых эффектах ни в [1], ни в [2] я не останавливался.

Кроме того, в § 1 «Замечаний» в косвенной форме содержится утверждение, что уравнение (2) сводится к закону постоянных разностей. Но, во-первых, уравнение (1) не тождественно методу разностных расчетов, как и уравнение (2) не тождественно закону постоянных разностей (в обоих уравнениях в общем случае $A \neq 1$). Во-вторых, этот закон применим для теплот образования веществ только в растворенном состоянии (строго говоря, в бесконечно разбавленном растворе), а в [2] я если и касался вскользь теплот образования, то имел в виду только кристаллические соединения. Таким образом закон постоянных разностей отвечает частному случаю уравнения (2). Следовательно, упрек, содержащийся в [3], основан на недоразумении.

---

* По поводу статей [1,2].

Теперь обратимся к основному. Является ли, как утверждает А. Ф. Капустин-й, уравнение (3) именно тем соотношением, из которого следует уравнение (2)? утверждение, красной нитью проходящее через «Замечания» и в косвенной форме ержащееся в заключительной фразе, могло бы быть справедливым, если бы по роте применения и порядку точности оба уравнения соответствовали бы друг другу. нако это не так. Во-первых, уравнение (3) относится только к неорганическим со-нениям и согласно выводу, описанному А. Ф. Капустинским [4], только к кристал-ескому состоянию, в то время как уравнение (2) применимо как к неорганическим, и к органическим соединениям в любом агрегатном состоянии. Во-вторых, уравне- (2), как правило, приводит к более точным результатам, чем уравнение (3), не-тря на то, что в нем, в отличие от уравнения (3), аргумент всегда содержит ошибки та.

Таким образом любой вывод (2) из (3), в какой бы форме он ни был сделан, озна-бы, что более точное и более общее уравнение является следствием менее точного енее общего уравнения.

Что же касается «вывода», составляющего содержание § 2 «Замечаний» А. Ф. Капустин-го, то он основан только на том, что аргумент уравнения (3) в процессе вывода адает. Подобным образом уравнение (2) можно было бы «вывести», взяв вместо z, например, $1/z$, e^z и т. д., да и вообще любую величину.

Если же говорить о бо́льшей точности уравнения (2) по сравнению с (3), то она еделяется не тем, — как полагает А. Ф. Капустинский (см. § 4 [3]), — что в сопо-вление вводится больше величин [ведь экспериментальные данные дают не случайный брос точек, а систематическое отклонение от уравнения (3)], а тем, что уравнению отвечает иная функциональная шкала. Своим происхождением оно зано не уравнению (3), а, — если уж говорить об этом, — тому обстоятельству, что двух рядов родственных соединений * зависимость $\Delta H(U)$ от z приблизительно накова.

Таким образом утверждение А. Ф. Капустинского, что уравнение (2), «изобра-емое М. Х. Карапетьянцем как нечто новое»**, является частным случаем правила мохимической логарифмики, не отвечает действительности.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
1.III.1955

ЛИТЕРАТУРА

М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, 27, 934, 1953.
М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, 28, 1136, 1954.
А. Ф. Капустинский, Журн. физ. химии, 29, 1125, 1955.
А. Ф. Капустинский, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 568, 1948.

* Если иметь в виду неорганические соединения, отличающиеся элементами од-й и той же подгруппы.

** Где, кстати сказать, я «изображал» (2) как нечто новое?

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

О МЕТОДАХ СРАВНИТЕЛЬНОГО РАСЧЕТА РАЗЛИЧНЫХ СВОЙСТВ

М. Х. Карапетьянц

В ранее опубликованных заметках [1—3] было обращено внимание на возможность широкого применения методов сравнительного расчета для приближенного вычисления различных свойств. В основе этих методов лежат линейные соотношения

$$G_{II} \approx A_1 G_I + B_1, \quad (1)$$

$$G_{\Pi_2} \approx A_2 G_{\Pi_1} + B_2, \quad (2)$$

$$G_N \approx A_3 G_M + B_3, \quad (3)$$

$$G_{\Pi_2'} = A_4 G_{\Pi_1'} + B_4. \quad (4)$$

В первом уравнении [1, 2] индексы I и II соответствуют двум рядам родственны соединений, сопоставляемым при постоянных условиях; во втором уравнении [индексы Π_1 и Π_2 отвечают двум значениям параметра Π (например, температуры, ил давления, или концентрации) при условии, что данное свойство рассматривается в р ду подобных соединений; в третьем уравнении [3] индексы M и N соответствуют дву сопоставляемым веществам, свойство которых G сравнивается при одинаковых зн чениях переменного параметра Π; наконец, в четвертом уравнении [3] сравнивает данное свойство одного вещества при двух значениях переменного параметра Π' зависимости от значения другого параметра Π.

Уравнения (1), (2), (3) и (4) схематически представлены соответственно на рис. 1- А(Д), Б, В и Г(Е).

Нанесем на ось ординат каждого из таких чертежей значения соответствующе аргумента. Тогда получим пунктирные прямые (рис. 1, *а—е*), которые при одинаково масштабе на обеих осях будут биссектрисами координатных углов. При своем продо жении пунктирная и сплошная прямые в общем случае пересекаются.

Введем в сопоставление еще одну прямую. В первом случае [рис. 1, *а* (*д*)] это озн чает введение третьего ряда веществ, подобных веществам *I* и *II* рядов; во втором сл чае (рис. 1, *б*) это означает рассмотрение свойств того же ряда веществ при значени Π_3 переменного параметра Π,достаточно близком к значениям Π_1 и Π_2; в третьем сл чае (рис. 1, *в*) это соответствует введению вещества *L*, родственного *M* и *N*; наконе в последнем случае (рис. 1, *г*) это соответствует зависимости *G* от Π при значении Π_3 когда последнее мало отличается от Π_1' и Π_2'.

Вновь проведенная прямая, очевидно, также будет пересекаться с пунктирно Примем, что эта точка пересечения в случаях *а*, *в* и *г* практически совпадает с соотве ствующей из ранее указанных точек пересечения. Если это условие соблюдается, то рис. 1, *а* получим прямые, представленные на рис. 1, *д*, а из рис. 1, *г* — прямы изображенные на рис. 1, *в*. Подобно этому, мы могли бы получить рис. 1, непосредственно из рис. 1, *в* (или наоборот). Последнее обстоятельство свидетельству о взаимосвязи уравнений (2) и (3) и тем самым о взаимосвязи двух групп методов сра нительного расчета, в первой из которых переход от точки к точке вдоль прямой обу ловлен изменением свойств вещества в результате изменения состава частиц, а во второй — изменением свойств веществ в результате изменения внешних условий.

Пересечение прямых позволяет найти значение *G* в данном ряду веществ по знач нию *G* одного вещества этого ряда, а после установления закономерности в измен нии *A*, — не располагая им.

На рис. 2—6 приведены данные, иллюстрирующие на отдельных примерах н которые из случаев, соответствующих рис. 1, *а—е* *.

Очевидно, что если бы прямые на рис. 1, *а* или 1, *б*, или 1, *г* были параллельн

---

* Значения свойств, положенные в основу рисунков, заимствованы из лит ратуры.

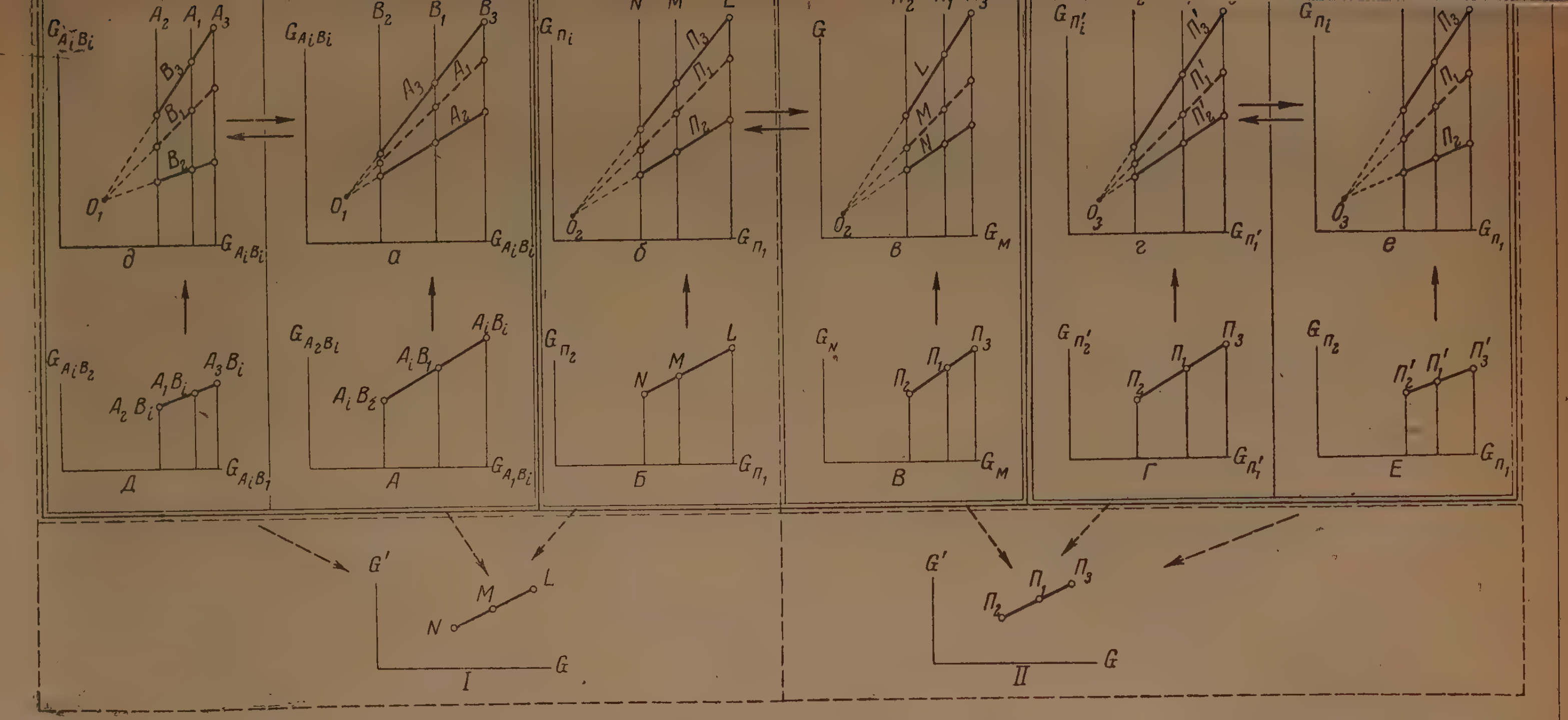


Рис. 1. Взаимосвязь между значениями свойств при различных методах сравнительного расчета (схема): A, $Д$ — взаимосвязь между значениями свойства G в двух рядах подобных соединений (при постоянных условиях); $Б$ — взаимосвязь между значениями свойства G в ряду подобных соединений при двух значениях переменного параметра $П$; $В$ — взаимосвязь между значениями свойства G двух веществ в зависимости от значения переменного параметра $П$; $Г$, (E) — взаимосвязь между значениями свойства G данного вещества при двух значениях переменного параметра $П'$ ($П$) в зависимости от значения параметра $П(П')$. I — взаимосвязь между значениями двух свойств в ряду подобных соединений (при постоянных условиях). II — взаимосвязь между значениями двух свойств данного вещества в зависимости от значения переменного параметра $П$.

что наблюдается для некоторых свойств,— т. е. если бы $A_1(A_2, A_4) = 1$, то они были бы параллельны соответственно и на рис. 1, *д*, 1 *в* и 1 *е* *.

Если данный ряд родственных соединений подобен другим рядам, но значительно отличается от последних, то соответствующая ему линия на графике типа рис. 1, *а* (*д*) пересечется с остальными в разных точках (или— в случае параллельности остальных — не будет параллельна им) и, возможно, будет несколько искривлена. Так, некото-

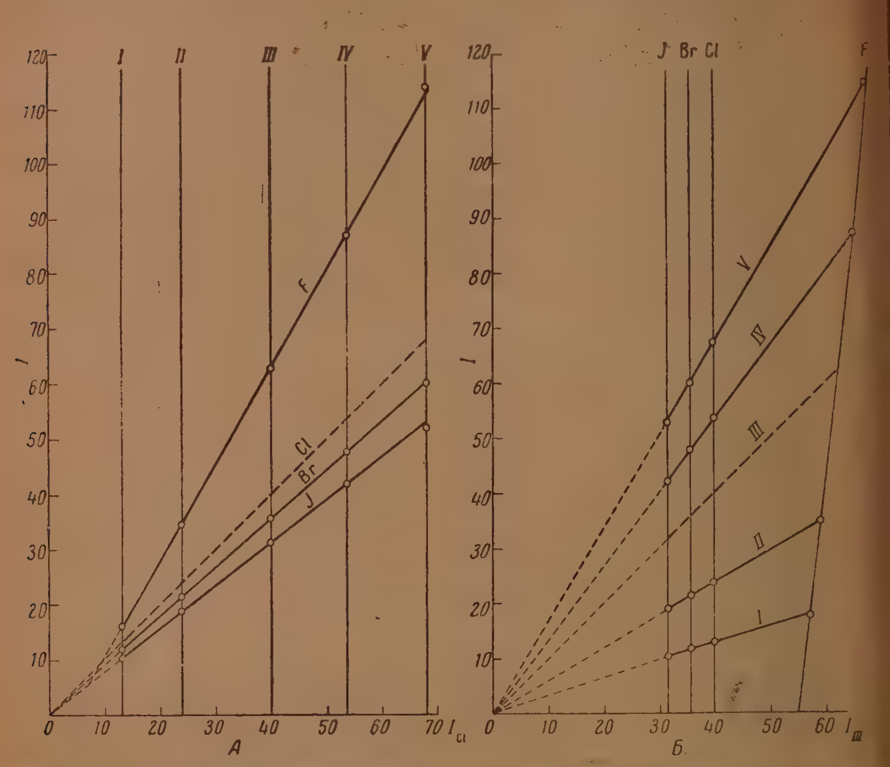


Рис. 2. *А* — взаимосвязь между значениями ионизационных потенциалов (э. е.): атомов фтора, брома и иода (*I*) и хлора (I_{Cl}) в зависимости от степени ионизации. *Б* — взаимосвязь между значениями *I*, *II*, *IV* и *V* ионизационных потенциалов (1) и значением *III* ионизационного потенциала (I_{III}) галогенов

рое выпадение линии для фтора на рис. 2 можно объяснить тем, что у фтора в отличие от других галогенов валентные электроны экранированы от ядра двухэлектронной оболочкой**. Аналогичные отклонения соответствующих линий могут иметь место и на рис. 1, *г* (*е*), а также на рис. 1, *б*, и 1, *з*, если данное значение переменного параметра или соответственно данное вещество будет существенно отличаться от других его значений (от других веществ). Выпадающая линия в сопоставлениях, отвечающих рис. 1, *а* (*д*) и 1, *в*, часто несколько больше отклонена от остальных, чем в других случаях.

Между изменением *G* данного вещества, обусловленным переходом от одного члена ряда родственных веществ к другому (при неизменных внешних условиях), т. е. вызванным изменением свойств, присущих самому веществу, и изменением *G*

* Так, например, параллельность прямых на графиках, подобных рис. 1, *а* (*д*), обусловленная аддитивностью свойств, характерна для некоторых свойств в гомологических рядах соединений, а также в бесконечно разбавленных растворах. В частности, это наблюдается в бесконечно разбавленных растворах электролитов (теплоты образования, энтропии гидратации, электропроводность и т. д.) — обстоятельство, свидетельствующее о независимости свойств ионов (см., например, рис. 7).

** Подобные отклонения при применении соотношения, в котором сопоставляются два свойства одного ряда веществ (см. [2]) или два свойства одного вещества (см. [3]), в ряде случаев проявляются незначительно и, разумеется, исключаются при сравнении свойств в бесконечно разбавленных растворах (см., например, рис. 7).

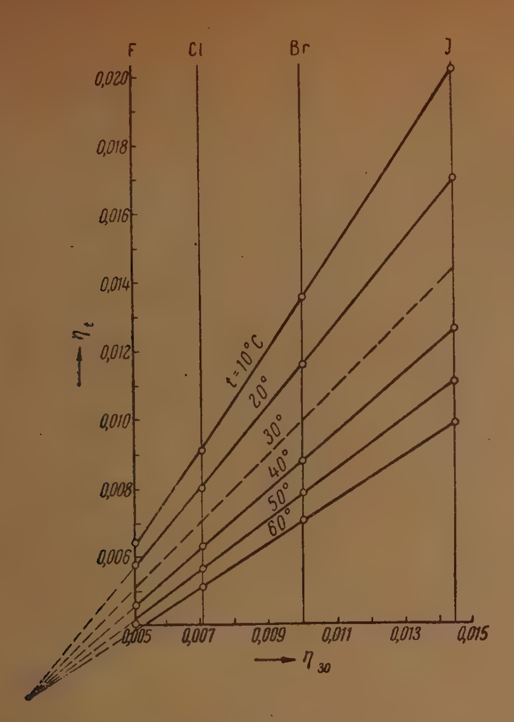


Рис. 3. Взаимосвязь между значениями вязкости (пуазы) фтор-, хлор-, бром- и иодбензола при 10, 20, 40, 50 и 60° С(η_t) и при 30° С(η_{30})

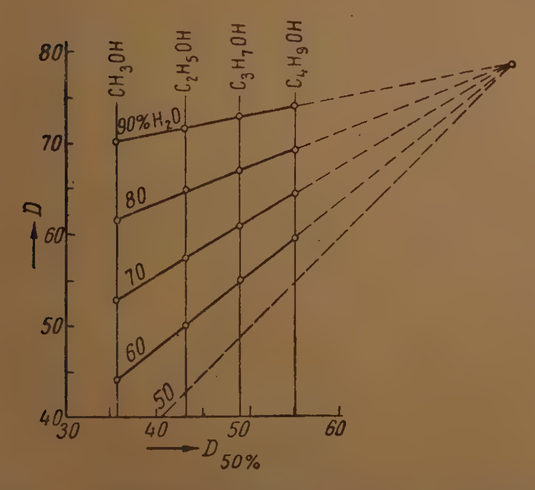


Рис. 4. Взаимосвязь между значениями диэлектрической проницаемости водных растворов метилового-этилового, пропилового и третичного бутилового спиртов (D) и 50% водных растворов тех же спиртов ($D_{50\%}$) (t = 25° С)

нного вещества, обусловленным переходом от одного значения Π к другому, сущест-зует аналогия, проявляющаяся в подобии уравнений (1)—(4) и соответствующих им афиков (рис. 1).

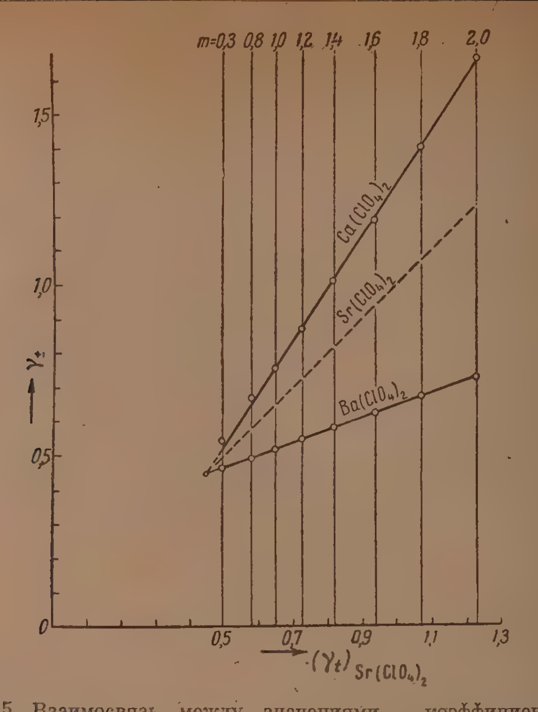


Рис. 5. Взаимосвязь между значениями коэффициентов активности перхлоратов кальция и бария $(\gamma_{\pm})_t$ и стронция при $t = 25°$ C в зависимости от концентрации водных растворов

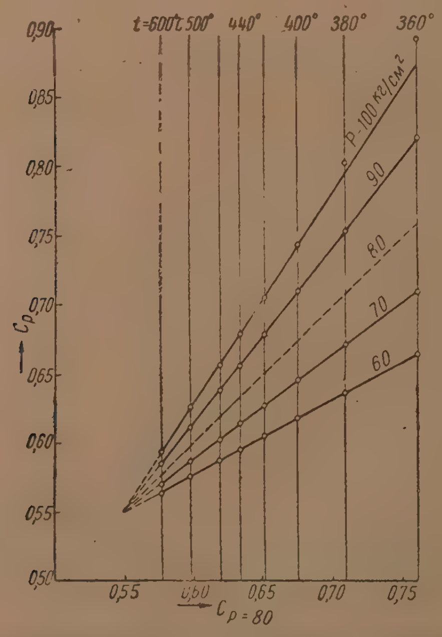


Рис. 6. Взаимосвязь между удельными теплоемкостями водяного пара (кал/г·град.) при различных давлениях (C_P) и при $P = 80$ кг/см² $(C_{P=80})$ в зависимости от температуры

Однако здесь можно говорить только об аналогии. Укажем хотя бы на то, что если в ...вопачальной зависимости, приводящей к уравнению (1) (см. [2]), точки, как правило, ...кат на ломаных линиях, то зависимостям, отвечающим уравнению (3) (см. [3]), соответ...вуют плавные кривые; если в случае, отвечающем левой части рис. 1, расположение ...чек дискретно, то в случае, отвечающем правой части рис. 1, расположение точек ...лошное.

Погрешность результатов расчета при помощи описанных методов в общем не ...ень велика, так как в сопоставление вводятся одинаковые величины. По этой при...не ошибка вычисления на основании методов ...авнительного расчета часто меньше неточности ...ычисления по известным в литературе уравне...ям, предложенным для расчета тех или иных ...ойств. Это объясняется и тем, что во многих ...авнениях на результаты вычисления накладывается погрешность различных допущений, кото...ые были произведены в процессе вывода этих ...равнений.

Какой из методов сопоставления даст более ...дежные результаты? Это зависит от природы ...нного вещества (данного ряда веществ), от особен...остей изменяющегося параметра, от интервала ...словий сопоставления и т. д. Нельзя, например, ...итать, что расчет, основанный на зависимости, ...вечающей рис. 1, *Б*[3], приводит к наиболее точным ...нным на том основании, что изменение *П* всегда ...ожно сделать не очень большим. Ведь может ...казаться, что даже в узком интервале значений ... произойдет изменение структуры соединения. ...роме того, при рассмотрении *G* как параметра ...оцесса ($G = \Delta H$ или ΔS и т. д.) может сказаться ...щественно различное влияние *П* на свойства ...сходных и конечных веществ. Не следует также ...умать, что, например, сопоставления, соответству...щие рис. 1, *А*(*Д*) [1,2], дадут не очень надежные ...езультаты потому, что здесь расчет связан с пере...одом от вещества к веществу как в пределах ...анного ряда, так и от одного ряда к другому; ...б удовлетворительной точности результатов вычи...ления по этому методу свидетельствуют про...зведенные автором расчеты некоторых свойств, в том ...исле рассмотренные на обширном эксперименталь...ом материале вычисления по уравнению (1) энер...ии решетки [4]; укажем попутно и на резуль...аты вычисления изобарных потенциалов (и теплот ...бразования) различных веществ [5], осуществлен...ого по уравнению, которое можно рассматривать ...ак обобщение одного из применений частного ...лучая соотношения, описанного в [1] (ему отвечает ...ис. 1, *Г*). С другой стороны, исключение влияния внешних факторов при методе со...оставления, соответствующем уравнению (1) (рис. 1, *а* и *д*), имеет ряд преимуществ ...м., например, [3]).

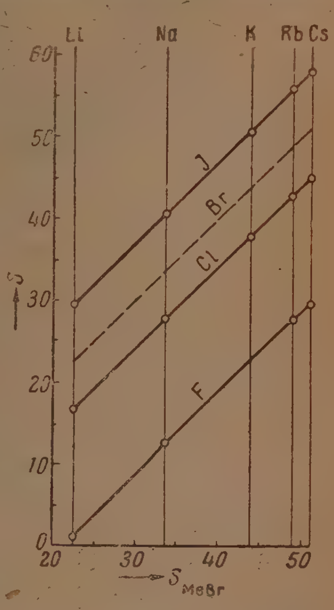


Рис. 7. Взаимосвязь между стандартными энтропиями S°_{298} (э. е.) водных бесконечно разбавленных растворов фторидов, хлоридов и иодидов элементов основной подгруппы первой группы (S) и бромидов тех же элементов (S_{MeBr})

Химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила 5.III.1955

ЛИТЕРАТУРА

... М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, 27, 934, 1953.
... М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, 29, 938, 1955.
... М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, 29, 1134, 1955.
... М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, 29, 1136, 1954.
... М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, 28, 186, 353, 1954; Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 20, 10, 1955.

ОБ ИЗМЕРЕНИИ МАЛЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ

А. А. Жуховицкий и В. А. Геодакян

Решение ряда задач современной металлофизики и металловедения требует знания характеристик подвижности атомов компонентов и, в особенности, коэффициентов диффузии. В частности, это относится к важной проблеме современной техники — жаропрочности.

Применение меченых атомов существенно облегчило измерение коэффициентов диффузии [1].

Однако все известные методы не используют полностью преимущества радиоактивных методик для решения задачи измерения малых коэффициентов диффузии. В результате измерение диффузионных характеристик в сплавах, включающих тугоплавкие элементы, требует весьма значительных времен диффузионных отжигов. Так, например, даже измерение коэффициента самодиффузии γ-Fe потребовало отжига в течение 89 час. при 1200° C [2]. Известные методики не позволяют таким образом измерять малые коэффициенты диффузии.

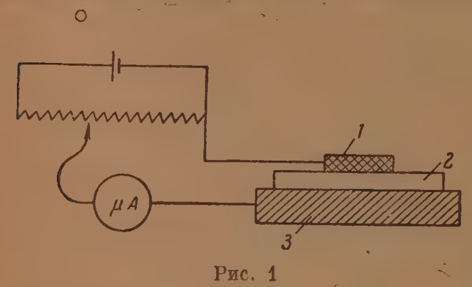


Рис. 1

Мы поставили перед собой задачу разработки простого и точного метода измерения диффузионных характеристик, требующего минимального времени опыта. Речь идет таким образом о правильном использовании преимуществ радиоактивных методик в целях создания экспрессного метода измерения коэффициентов диффузии.

Очевидно, что варианты метода деления образца мало перспективны в рассматриваемом отношении. Не может также быть разработан универсальный (для различных излучателей) экспрессный абсорбционный метод. Естественно сосредоточить внимание при разработке метода на той части образца, где за короткие времена отжига происходят существенные изменения. Такой частью является поверхность пластины, на которую в начале опыта электролитически наносится малое количество радиоактивного металла. Эффект убыли поверхностной концентрации вещества со временем является, по нашему мнению, наиболее подходящей экспериментальной основой построения экспрессного метода.

Известно, что изменение этой концентрации (c) со временем (t) для полубесконечного пространства подчиняется следующему уравнению [3]:

$$c = \frac{q}{\sqrt{\pi D t}}, \qquad (1)$$

здесь q — общее количество диффундирующего вещества; D — коэффициент диффузии.

Так как при нанесении вещества на поверхность в реальных случаях концентрация в начальный момент не равна бесконечности, то уравнение (1) имеет асимптотический характер, оказываясь действительным при средних путях диффузии, существенно больших толщины нанесенного слоя.

Убедиться в том, что рассматриваемые времена достаточны, можно на основе выполнения линейности соотношения $c - \frac{1}{\sqrt{t}}$. Угловой коэффициент этой прямой позволяет определить значение D.

Однако при этом необходима разработка методики измерения концентрации на поверхности образца как функции времени отжига. Такую возможность дает метод меченых атомов. Действительно, на его основе легко получить величину, пропорциональную искомой концентрации. Для этого необходимо проведение специальной операции, которую можно назвать снятием «отпечатка» с поверхности. Эта операция должна обеспечить разрушение возможно тонкого поверхностного слоя и переноса его на подкладку, позволяющую рационально провести счет интенсивности излучения. Такое разрушение можно провести, в принципе, как механическим, так и химическим или электрохимическим путем.

Мы остановились после некоторых испытаний на микроанодном растворении. делалось следующим образом. Пропитанная электролитом фильтровальная бу-а зажималась между образцом и стальной пластинкой, как показано на рис. 1. оез образованную таким образом электролитическую ячейку (где анодом является азец, а катодом — пластинка) пропускался ток в 20 μA в течение 5 мин. В резуль-э этого на бумаге образовывался радиоактивный «отпечаток».

Радиоактивные ионы целиком оставались в бумаге. Катод не приобретал актив-ти. Образцы изготовлялись в форме пластин площадью 0,25 см^2, толщиной ~ 1 мм. качестве электролита мы применяли как раствор NaCl, так и H_3PO_4 с добавкой гли-ина (для Ag — H_3PO_4, а для Fe — NaCl). После снятия «отпечатка» бумага про-тывалась на счетчике.

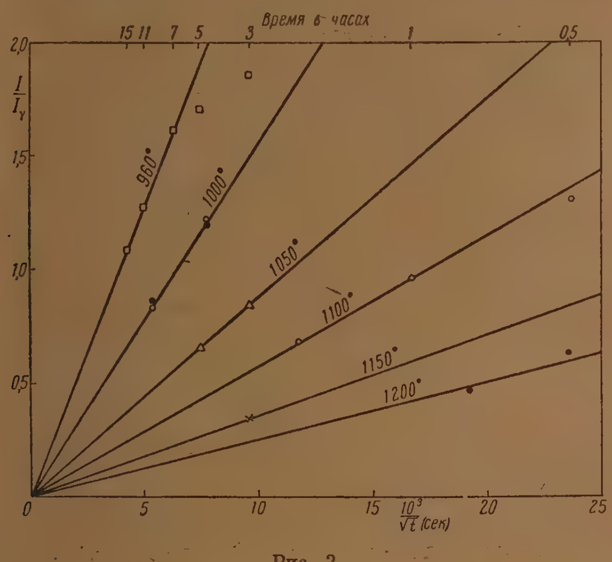


Рис. 2

Очевидно, что полученная величина будет пропорциональна концентрации

$$I = k_1 c, \tag{2}$$

еличина γ-излучения (I_γ) образца (измеренная через соответствующий алюминиевый льтр-поглотитель) пропорциональна общему количеству диффундирующего вещества. скольку поглощение γ-лучей при используемых толщинах практически отсутствует

$$q = k_2 I_\gamma. \tag{3}$$

Для определения коэффициентов k_1 и k_2 необходимо снять такой же «отпечаток» бразца с равномерно распределенным радиоактивным веществом. Такой образец жет быть легко приготовлен сплавлением кусочка металла с радиоактивной добав-й. Обозначим результаты счета бумаги от этого образца I_∞; очевидно, что

$$I_\infty = k_1 c_\infty, \tag{4}$$

е c_∞ — концентрация в этом образце.

Для определения c_∞ можно измерить γ-излучение ($I_{\gamma\infty}$) этого образца (с тем же -фильтром — поглотителем).

Общее количество вещества (q_∞) будет пропорционально этой активности

$$q_\infty = k_2 I_{\gamma\infty}, \tag{5}$$

с другой стороны,

$$q_\infty = c_\infty \delta_\infty, \tag{6}$$

е δ_∞ — толщина этого образца.

Из приведенных уравнений (4), (5), (6) следует, что

$$k_1 k_2 = \frac{I_\infty \delta_\infty}{I_{\gamma\infty}}. \qquad (4)$$

Принимая во внимание уравнения (1), (2), и (3), легко получить формулу для расчета коэффициента диффузии

$$D = \frac{I_\infty^2 \delta_\infty^2}{I_{\gamma\infty}^2 \pi m^2}, \qquad (8)$$

где m — угловой коэффициент прямой $I / I_\gamma - 1 / \sqrt{t}$.

Проверка метода проводилась на двух примерах. Самодиффузия серебра была выбрана как классический пример, на котором обычно проверяются новые методики, а самодиффузия железа — для иллюстрации быстроты метода.

Все условия диффузионного отжига и счета описывались ранее [4].

На графике рис. 2 представлены кривые $I / I_\gamma - 1/\sqrt{t}$ для γ-железа, а на графике рис. 3 — зависимость ln D от $1 / T$ для γ-Fe, которую можно выразить уравнением $D = 1{,}3 \cdot \exp(-67900/RT)$.

Величины коэффициентов диффузии, определенные по нашей методике, в сопоставлении с таковыми же, полученными другими методами [2], [4—6], приведены в таблице.

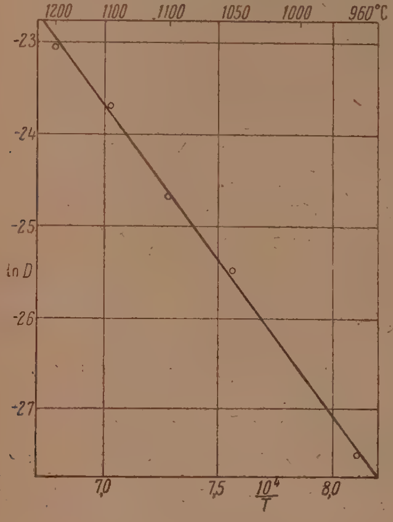


Рис. 3

Быстрота предложенного нами метода иллюстрируется графиком рис. 2, из данных которого можно рассчитать, что при 1200° С для γ-Fe время отжига, необходимое для получения величины коэффициента диффузии (выход на асимптотическую прямую), составляет 5 мин., в то время как в методе разделения на слои потребовался отжиг в течение 89 час. [2].

	Температура °С	D предложенным методом	D другими методами	Литература
$Fe^* \to \gamma$-Fe	1200	$9{,}95 \cdot 10^{-11}$	$6{,}6 \cdot 10^{-11}$	[2]
	1150	$5{,}10 \cdot 10^{-11}$		
	1100	$1{,}98 \cdot 10^{-11}$	$1{,}1 \cdot 10^{-11}$	[2]
	1050	$8{,}44 \cdot 10^{-12}$		
	1000	$2{,}80 \cdot 10^{-12}$	$1{,}7 \cdot 10^{-12}$	[2]
	960	$11{,}2 \cdot 10^{-13}$	$6{,}3 \cdot 10^{-13}$	[2]
$Ag^* \to Ag$	925	$3{,}5 \cdot 10^{-9}$	$4{,}0 \cdot 10^{-9}$	[5]
			$4{,}2 \cdot 10^{-9}$	[6]
			$3{,}3 \cdot 10^{-9}$	[4]
	750	$1{,}1 \cdot 10^{-10}$	$1{,}3 \cdot 10^{-10}$	[4]

Очевидно, что время опыта будет тем меньше, чем меньше нанесено вещества. Целесообразно таким образом работать с препаратами высокой удельной активности. Методом можно пользоваться для работы с изотопами любого вида излучения (α, β, γ, K-захват). Если отсутствует γ-излучение, то можно или использовать вместо γ-излучения жесткую часть β-спектра (которая не поглощается в слое с толщиной δ_∞,

леднюю надо брать возможно малой), или же растворить определенное количество образца с равномерно распределенной активностью и определить c_{∞}, а рассчитать по характеристикам процесса электролиза при нанесении.

Институт стали
им. И. В. Сталина

Поступила
15.III.1955

ЛИТЕРАТУРА

А. А. Лбов, Усп. физ. наук, 42, 409, 1950.
I. Л. Грузин, Сб. Проблемы металловедения и физики металлов, М., Металлург-издат., 1952, стр. 201.
Б э р р е р, Диффузия в твердых телах, ИИЛ, 1948.
А. А. Жуховицкий и В. А. Геодакян, ДАН, 102,301, 1955.
W. A. Johnson, Metals Technology T. P., 1272, 1941.
С. Н. Крюков и А. А. Жуховицкий, ДАН, 90, 380, 1953.

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ПРИМЕНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

А. А. Жуховицкий, М. Е. Яницкая и С. Н. Крюков

Применение радиоактивных веществ при развитии методик определения термодинамических характеристик компонентов твердых растворов [1, 2] шло по линии развития известных ранее методов Лэнгмюра и Кнудсена определения упругости пара.

Однако наличие радиоактивных индикаторов дает возможность разработать принципиально новые методики определения обсуждаемых величин. Рационально рассмотреть, как это уже делалось нами ранее [3], вопрос об обмене между двумя твердыми растворами одинакового состава, один из которых содержит радиоактивный изотоп одного из компонентов (донор), другой — состоит из стабильных изотопов (акцептор).

Рассмотрение этой задачи приводит, как это далее будет показано, к трем методикам измерения термодинамических величин; теория и некоторая экспериментальная проверка методик изложены ниже.

Пусть две полубесконечные пластины находятся в вакууме. Обе пластины имеют одинаковый состав, но одна из них содержит радиоактивный изотоп с концентрацией c_0. При высокотемпературном отжиге обеих пластин, очевидно, будет происходить переход изотопов через пространство, разделяющее пластины, и диффузия в обеих пластинах.

Если принять, что длина свободного пробега существенно больше расстояния между пластинами, то диффузионное уравнение процесса запишется следующим образом:

$$D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}=\frac{\partial c_1}{\partial t},$$

$$D\frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2}=\frac{\partial c_2}{\partial t}.$$

Здесь c_1 и c_2 — концентрации радиоактивного изотопа в обеих пластинах; начало координаты x в обеих пластинах помещено на их поверхностях.

Начальные условия задачи запишутся следующим образом

$$c_1(x,0)=c_0,\quad c_2(x,0)=0.$$

Краевые условия будут

$$D\frac{\partial c_1}{\partial x}\Big|_0=\beta\,(c_1-c_2),$$

$$D\frac{\partial c_2}{\partial x}\Big|_0=\beta\,(c_2-c_1). \qquad (1$$

Правая часть равенства (1) описывает результирующий поток, возникающий в результате транспорта радиоактивных атомов через промежуток между пластинами. К обсуждению смысла коэффициента β мы вернемся позднее. Очевидно, лишь, что он пропорционален упругости пара компонента.

Введем безразмерные величины

$$\frac{c_1}{c_0}=z,\quad \frac{c_2}{c_0}=y,\quad \frac{x\beta}{D}=x,\quad \frac{t\beta^2}{D}=t.$$

Тогда система уравнений запишется следующим образом

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}=\frac{\partial y}{\partial t};\quad \frac{\partial^2 z}{\partial x^2}=\frac{\partial z}{\partial t};$$

$$z(x,0)=1;\qquad y(x,0)=0;$$

$$\frac{\partial y}{\partial x}\Big|_0=y-z;\quad \frac{\partial z}{\partial x}\Big|_0=z-y.$$

Решение этой системы

$$z=\frac{1}{2}+\frac{1}{2}e^{2x+4t}\left[1-\Phi\left(\frac{x+4t}{2\sqrt{t}}\right)\right]+\Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{t}}\right);$$

$$y=\frac{1}{2}-\frac{1}{2}e^{2x+4t}\left[1-\Phi\left[\frac{x+4t}{2\sqrt{t}}\right]\right]-\Phi\left[\frac{x}{2\sqrt{t}}\right].$$

ь $\Phi(u)$ есть интеграл ошибок.

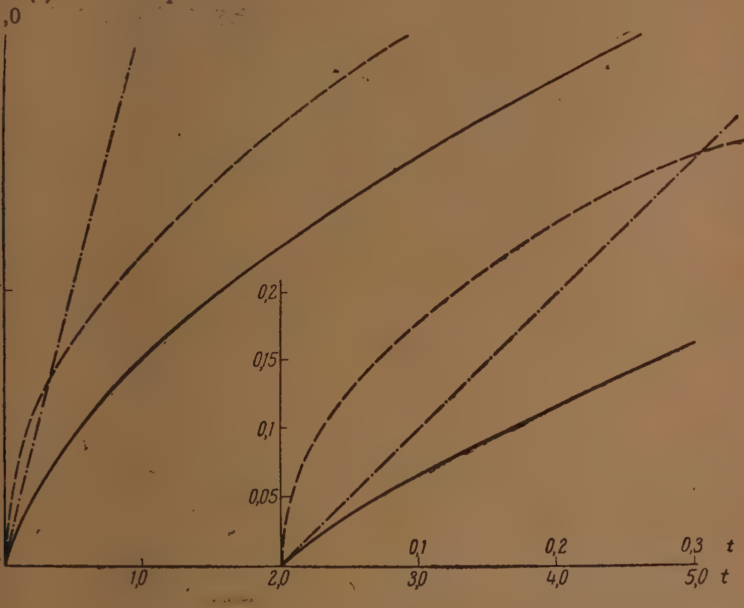


Рис. 1

Естественно, что при больших временах y и z стремятся к $^1/_2$.
Нас интересует измеряемая суммарная активность A

$$A=\int_0^\infty y\,dx=\sqrt{\frac{t}{\pi}}+\frac{e^{4t}}{4}\left[1-\Phi\left(2\sqrt{t}\right)\right]-\frac{1}{4}, \tag{2}$$

A — суммарная активность акцептора, регистрируемая счетчиком.
На рис. 1 изображена кривая $A=f(t)$. Мы видим, что при малых временах от-, когда скорость процесса перехода определяется испарением, A пропорциональ- для больших времен, когда процесс лимитируется диффузией в пластинах, A про-циональна $\sqrt{t}$ (на рис. 1 графики $A\sim t$ и $A\sim\sqrt{t}$ изображены пунктиром).
Выведенное уравнение (2) может быть использовано для разработки трех мето- определения термодинамических характеристик твердых растворов.
Первая методика. Измеряя накопление активности в акцепторе при енах, лежащих в линейной части графика (рис. 1) при разных температурах, но определить, как ниже будет показано, теплоты испарения, термодинамические вности и другие термодинамические характеристики растворов. Ниже также бу- показано, что эта методика может быть осуществлена при относительно низких ературах и больших обогащениях донора.
Вторая методика. Если между пластинами создать большое диффузион- сопротивление, можно искусственно продлить линейную часть графика и опреде- термодинамические величины при любых температурах. Описание такой мето- было нами опубликовано [3].

Третья методика. Снимая всю кривую, описываемую уравнением (2) при разных температурах, можно одновременно определять теплоту испарения и энергию активации диффузии компонентов в сплаве.

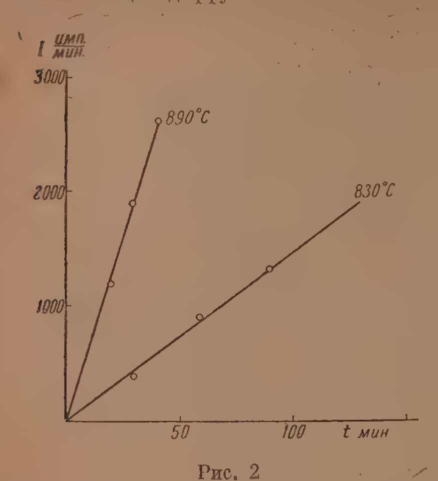


Рис. 2

Представленный на рис. 1 график описывает зависимость безразмерной величины A от безразмерного времени t. Опыт приводит к зависимости суммарной активности акцептора I от размерного времени t.

Как было уже указано, отношение опытных величин к теоретическим по оси x равно D/β^2, а по оси y равно DC_0/β. Здесь C_0 — активность единицы объема в доноре.

Для нахождения D и β нужно совместить опытный график с теоретическим. Такое совмещение можно осуществить путем параллельного перемещения, если оба графика выполнены в логарифмических координатах.

Проведенные на серебре измерения (при $T = 1073°$) привели к данным, удовлетворительно согласующимся с литературными.

Для D получено значение $2{,}9 \cdot 10^{-10}$ см²/сек. Для скорости испарения $2 \cdot 10^{-7}$ г/см² сек.

Прежде всего укажем границы применения первого метода. Разложение уравнения (2) в ряд показывает, что линейная область его осуществляется с точностью, превышающей 10% величины A в области, где

$$t \leqslant 0{,}08 \frac{D}{\beta^2}. \tag{3}$$

Представляет интерес выяснить область температур для конкретных случаев, при которых это неравенство выполняется. Для решения этого необходимо связать величину β с известными характеристиками.

Произведение βc характеризует скорость испарения в вакууме, которая неоднократно измерялась. Использовав литературные данные для скорости испарения [4] и для коэффициентов диффузии [5,6], мы получили для серебра и железа следующие оценки температур, ниже которых линейная область распространяется на достаточный для проведения опыта промежуток времени (порядка 1 часа).

Для серебра эта температура должна быть ниже 800° С, для железа ниже 1200 °С. Таким образом ниже этих температур возможно применение первой из указанных методик для этих металлов.

Рис. 3

Угловой коэффициент m графика зависимости активности акцептора от времени пропорционален β, которое, как и скорость испарения, пропорционально $\frac{p}{\sqrt{T}}$. Здесь p — упругость пара.

Таким образом теплота испарения определится следующим соотношением:

$$\lambda = RT^2 \frac{d \ln p}{dT} = RT^2 \frac{d \ln m}{dT} + \frac{RT}{2}. \tag{4}$$

Нами были проведены опыты по измерению теплоты испарения серебра с применением Ag^{110}. Методика отжига и счета описана в предыдущей статье [3].

На рис. 2 даны кинетические кривые, передающие возрастание активности акцеп-а со временем. Мы видим, что в рассматриваемом диапазоне времен выполняется ейность этого графика.

На рис. 3 даны температурные зависимости угловых коэффициентов m, а в табл. 1 ведены данные по теплотам испарения и литературные значения их.

Таблица 1

	Теплота испарения	
	Наши данные	Данные [4]
Серебро . . .	63 000	63 300

Очевидно, что термодинамическую активность компонента можно определить не-средственно из отношения угловых коэффициентов, снятых для чистого вещества и створа. В табл. 2 даны наши результаты измерений и литературные данные для лава серебро — золото.

Таблица 2

	Коэффициенты активности			
	Наши данные		Данные [7]	
	T, °K	γ_{Ag}	T, °K	γ_{Ag}
Сплав Ag — Au $N_{Ag} = 0,5$	943	0,640	943	0,65
	973	0,655	973	0,66
	1023	0,70	1023	0,69

Близким к изложенному является анализ, сделанный для такой же задачи . Н. Несмеяновым [7]. Он впервые дал общую теорию обмена между твердыми рас-зорами. В отличие от указанной работы в настоящей статье излагается решение, оведенное до графического определения обсуждаемых величин, и даются три вари-та метода.

В заключение выражаем благодарность И. Е. Базилевичу и М. И. Серову за ре-ение математической задачи, использованное нами в этой статье.

Московский институт стали
им. И. В. Сталина

Поступило
1.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

А. А. Грановская и А. П. Любимов, Журн. техн. физики, 16, 103, 1948.
Ю. В. Корнев, ДАН, 93, 1953.
А. А. Жуховицкий, С. Н. Крюков, М. Е. Яницкая, Голицын, ДАН, 102, 121, 1955.
С. Дэшман, Основы вакуумной техники, М., ИИЛ, 1950.
С. Н. Крюков, А. А. Жуховицкий, ДАН, 90, 380, 1953.
П. Л. Грузин, Сборник трудов ЦНИИЧМ, № 3, 201, 1952.
А. Н. Несмеянов, ДАН, 102, 311, 1955.

О ЖИДКИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

В. К. Семенченко и М. Азимов

Развиваемые одним из авторов [1—3] взгляды на тождество критических (включая и находящиеся вне самой критической точки ложные критические точки) переходов и так называемых фазовых переходов II рода приводят к выводу, что ограниченно растворяющиеся друг в друге жидкости должны вести себя в критической области подобно сегнетоэлектрикам, т. е. их диэлектрическая проницаемость должна проходить как в истинной, так и в ложных критических точках через максимум. Действительно, критическая точка определяется [4] уравнениями:

$$\left(\frac{\partial^2 X_i}{\partial^2 x_i}\right)_{X_j} = 0; \quad \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i}\right)_{X_j} = 0;$$

$$X_i = T,\ p,\ \mathbf{E},\ \mathbf{H},\ \mu; \tag{1}$$

$$x_i = S,\ v,\ \mathbf{D},\ \mathbf{B},\ c$$

а линия ложных критических точек уравнением

$$\left(\frac{\partial^2 X_i}{\partial x_i^2}\right)_{X_j} \neq 0. \tag{2}$$

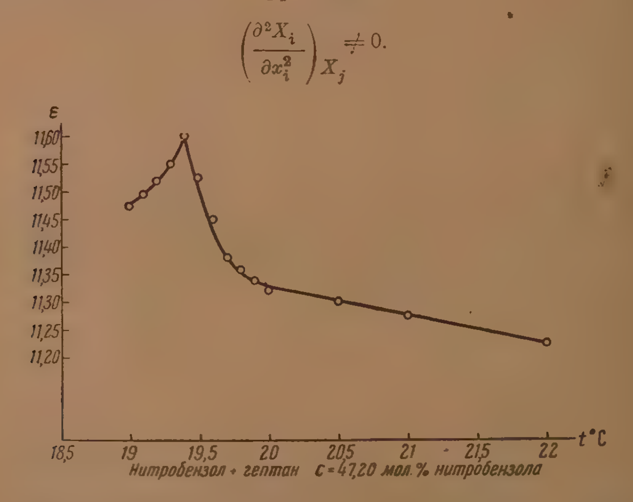


Рис. 1. Максимум диэлектрической проницаемости в критической точке смеси нитробензол — гептан, $c = 47{,}20$ мол.% нитробензола

при наличии дополнительного неравенства, указывающего на устойчивость системы

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i}\right)_{X_j} \neq 0. \tag{3}$$

Следовательно, для диэлектриков мы получаем такие условия, определяющие критическую точку:

$$X_i = \mathbf{E};\ x_i = \mathbf{D};\ \left(\frac{\partial E}{\partial D}\right)_{T,\,p} = 0 = \frac{1}{\varepsilon};$$

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial D^2}\right)_{T,\,p} = \frac{\partial}{\partial D}\left(\frac{1}{\varepsilon}\right) = 0, \tag{4}$$

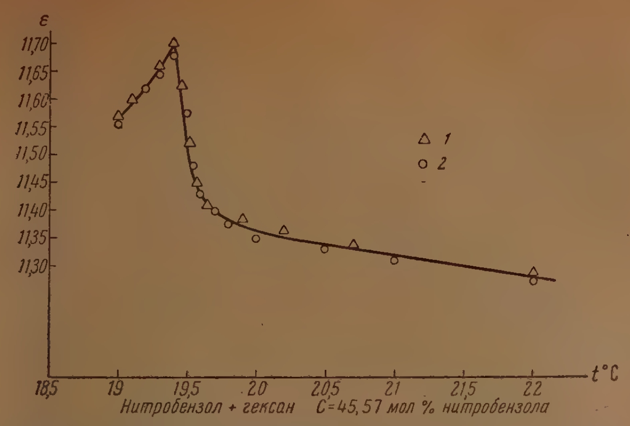


Рис. 2. Максимум диэлектрической проницаемости в критической точке смеси нитробензол — гексан, $c = 45{,}57$ мол.% нитробензола

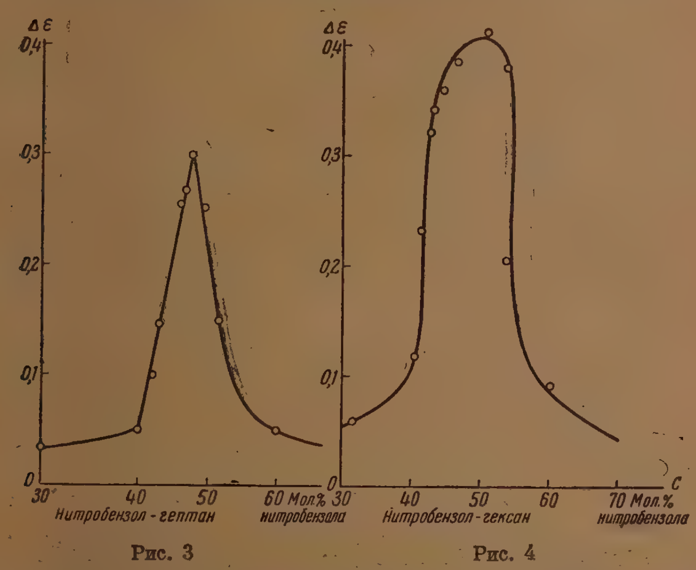


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Величины максимумов диэлектрической проницаемости в смесях нитробензол — гептан при различных концентрациях нитробензола. Наибольший из максимумов соответствует критической точке

Рис. 4. Величины максимумов диэлектрической проницаемости в смесях нитробензола с гексаном. Наибольший из максимумов соответствует истинной критической точке, остальные — ложным критическим точкам

условия для линии ложных критических точек:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial D}\right)_{T,p} = \frac{1}{\varepsilon} \neq 0;$$

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial D^2}\right)_{T,p} = \frac{\partial}{\partial D}\left(\frac{1}{\varepsilon}\right) = 0, \quad (5)$$

е. диэлектрическая проницаемость должна проходить в критической точке через аксимум, стремящийся к бесконечности, а в ложных критических точках — через онечные максимумы.

Чтобы проверить этот вывод, мы исследовали диэлектрические проницаемости двух ограниченно растворимых систем: нитробензол — гептан при 12 концентрациях и нитробензол — гексан при 16 концентрациях при различных температурах. Определение ε производилось методом биений на длине волны 300 μ. Температура поддерживалась с точностью до 0,01°С, а в некоторых случаях до 0,005°С при помощи термостата ТС-15. Полученные результаты полностью подтвердили наши выводы: диэлектрическая проницаемость обеих исследованных нами систем проходит при критической температуре через резко выраженный максимум, величина и острота которого убывают по мере удаления от критической концентрации (рис. 1 и 2). Теплоемкость системы нитробензол — гексан была изучена нами совместно с В. П. Скриповым [5], вязкость совместно с Е. Л. Зориной [6]; обе эти величины ведут себя подобно диэлектрической проницаемости, давая ясно выраженные максимумы в критической точке и вблизи нее.

Однако интересно отметить, что максимумы диэлектрической проницаемости затухают при удалении концентрации от критической гораздо медленнее чем максимумы вязкости и теплоемкости. Мы полагаем, что это объясняется тем, что их развитие связано с флуктуациями концентрации и ориентации только одного из компонентов, нитробензола, обладающего большим дипольным моментом (~3,80 Дебай), в то время как второй компонент (гептан или гексан) лишен дипольных моментов. Это предположение подтверждается и тем, что ложные критические точки расположены несимметрично около истинной критической точки (рис. 3 и 4), продолжаясь на стороне нитробензола до гораздо меньших концентраций, чем на стороне гексана и гептана.

Мы выражаем глубокую благодарность проф. Н. Н. Степаненко и проф. М. М. Якшину за ряд ценных советов по экспериментальной части этой работы.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступило
21. III. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Семенченко, Журн. физ. химии, 21, 1461, 1947.
2. В. К. Семенченко, Вестн. МГУ, 8, 11, 103, 1948.
3. В. К. Семенченко, Журн. физ. химии, 26, 1337, 1952.
4. В. К. Семенченко, ДАН, 92, 625, 1953.
5. В. К. Семенченко и В. П. Скипов, Журн. физ. химии, 25, 362, 1951
6. В. К. Семенченко и Е. Л. Зорина, Журн. физ. химии, 26, 510, 1952.

ХРОНИКА

КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ВОПРОСАМ КАТАЛИЗА В ПАРИЖЕ

8—11 июня 1954 г. во Франции, в Париже, состоялось четвертое годичное собра- Французского физико-химического общества, посвященное вопросам текстуры и уктуры катализаторов.

На этом собрании было сделано 32 доклада, представленных учеными различных ан: Франции, Англии, США, Бельгии, Италии, Голландии, Западной Германии и трии. От Советского Союза были представлены 4 доклада: Г. М. Панченкова, К. Борескова, Л. А. Николаева, Г. М. Жабровой. В состав делегации от Советского юза вошли: академик Б. А. Казанский, профессор Г. М. Панченков, доцент С. Смирнов, профессор Л. А. Николаев.

Поскольку обсуждение на одной научной конференции всех проблем, относя- хся к столь обширной области знаний, какую представляет собой в настоящее емя учение о катализе, практически невозможно, организаторы конференции созна- льно сузили круг вопросов, подлежащих рассмотрению, ограничившись лишь проб- мами структуры и текстуры катализаторов. Это ограничение впрочем не было жест- м и в ряде докладов затрагивались и иные стороны каталитических явлений.

Само по себе понятие «текстура» катализаторов может быть передано термином «ми- оструктура». Это понятие, таким образом, непосредственно связано с вопросами мор- логии твердого тела, значение которых для проблем катализа было отмечено во тупительном слове одного из организаторов конференции проф. М. Преттра. Док- ды, представленные на 4-м годичном собрании, были разделены на три группы: первой группе относились работы, посвященные методам изучения катализаторов; второй — работы, касающиеся металлических катализаторов, и к третьей — ра- ты по окисным катализаторам.

Наименьшее число сообщений касалось методов изучения катализаторов: было едставлено всего три доклада. В работе Ж. Меринга и Лонже-Эскар (Центральная го- дарственная лаборатория химической службы) был исследован вопрос о так назы- емой» организации» реальных кристаллов катализаторов. В идеальном кристалле сконечное повторение элементарной ячейки трехмерной решетки дает действитель- ю картину расположения частиц в пространстве. В реальном кристалле бесконеч- е повторение элементарной структуры уже не соответствует фактическому строению исталла. Функция распределения в этом случае включает в себя и параметры ре- етки, и дефекты, нарушающие периодичность. Фотометрирование диффракционных ображений позволяет составить представление об этой функции.

И. Трамбуз и Тран-Ю-те, М. Перрен и М. Матье (Лион, Лаборатория прикладной имии, руководитель проф. Преттер) сообщили о применении дифференциального тер- ического метода для анализа превращения в гидратированных формах окиси алюми- я. Авторы показали, что дифференциальный термический метод может дать ценные едения о твердых катализаторах, если его сочетать с термогравиметрическим иссле- ванием и изучением структуры и текстуры катализаторов, а также с измерением ельной поверхности.

Сотрудники той же лаборатории Ш. Эйро и Р. Готон исследовали кинетику терми- ской диссоциации различных форм гидратированной окиси алюминия. Применяя рмогравиметрический метод, они констатировали существенное различие в кинетике гидратации гидраргилита и боемита.

Докладов, посвященных металлическим катализаторам, было больше. Из этих кладов восемь касались свойств и структуры никелевых катализаторов. Три работы никелевым катализаторам были представлены Центральной государственной бораторией химической службы (руководитель Ж. Меринг).

В работе Лонже-Эскар и Меринга был исследован осадок гидроокиси никеля. отометрирование диффракционной картины х-лучей позволило определить размеры рвичных частиц гидроокиси, установить распределение частиц по величине, а также оследить эволюцию этого распределения по мере старения осадка гидроокиси. Ав- ры могли также вычислить и толщину ионного слоя, адсорбированного на поверх- ости частиц.

О. Баньо и Лонже-Эскар, изучая необратимый рост кристаллов гидроокиси никс- л, показали, что первичные кристаллы гидроокиси адсорбируют на своей поверх- ости ионы никеля. Избыточный положительный заряд нейтрализуется анионами,

природа которых зависит от характера среды. При соединении отдельных кристалликов гранями (001) происходит десорбция анионов, увлекающих за собой эквивалентное количество катионов никеля. В результате этого процесса грани спаиваются и образуется большой кристалл.

К. Тзангаракис и Р. Сибю проследили изменение структуры и текстуры в процессе дегидратации и восстановления гидроокиси никеля, воспользовавшись для этого рентгеновским и адсорбционным методом.

Два доклада было представлено от Лаборатории общей химии Сорбонны (руководитель профессор П. Лаффитт). В докладе Ф. Россети и Б. Имелик были изложены результаты исследования структуры и текстуры основного карбоната никеля. Карбонат никеля изучался во время осаждения при различных pH, а также в процессе промывания, старения и сушки образцов. В зависимости от условий обработки можно получить различные структурные типы карбоната. Авторы пришли к заключению, что структура карбоната никеля очень близка к структуре гидроокиси, являясь как бы ее производной. Эти структуры являются слоистыми с промежуточным, более или менее, регулярным размещением ионов CO_3''.

В докладе П. Трамбуза и Б. Имелика были изложены данные исследования катализаторов, применяющихся в синтезе метилхлорсилана. Авторы указали на важность образования интерметаллической фазы, содержащей медь и кремний, для каталитической функции катализаторов этого типа.

В докладе Г. Шваба и М. Вальдшмидта (Мюнхен) были приведены результаты исследования отравления никеля в процессе гидрогенизации. Авторы рассмотрели случаи, когда скорость реакции нелинейно зависит от количества яда. Они объясняли это явление наличием в катализаторах (приготовленных в определенных условиях) поликристаллических пористых частиц.

Доклад Л. Дора и А. Оржеховского (г. Льеж) был посвящен измерению поверхностей катализаторов. Авторы изучили серию смешанных катализаторов никель — окись церия. Природа поверхности катализаторов исследовалась посредством адсорбции азота при низких температурах и адсорбции водорода при 180° С и при температуре жидкого азота. Данные о величине поверхности совпали с данными, полученными при измерении адсорбции фенола. Авторы констатировали также неоднордность поверхности никеля; они обнаружили на поверхности участки двух различных типов.

Голландские ученые (Амстердам) представили три доклада по металлическим катализаторам. В. Гейкелом, Ж. Бредер и Л. ван-Рейен измерили размеры кристалликов никеля на двуокиси кремния посредством изучения ферромагнитных свойств катализатора на носителе (никель на двуокиси кремния) в процессе восстановления металла. Средний размер кристалликов по данным авторов составляет величину порядка 50 Å.

Г. Шуит и Н. де-Боер (Голландия, Амстердам) изложили результаты исследования текстуры и структуры никеля на силикагеле. Эти катализаторы, приготовленные разными методами, обнаруживают значительные различия по отношению к адсорбции окиси углерода и этилена. Авторы отмечают необходимость учета пористости кристаллов никеля и взаимодействия их с поверхностью носителя. Азот адсорбируется на этих катализаторах химически (как это наблюдал ранее Бик — по типу «фильма»). Авторы нашли, что молекулы азота занимают на поверхности катализатора площадь 7 Å^2. Они допускают перпендикулярное расположение молекул азота на поверхности.

В. Захтлер, В. ван-дер-Кнаап и Г. Доржелло в своем докладе привели данные о структуре и текстуре слоев металлического никеля, полученных испарением. Они исследовали эти слои посредством электронного микроскопа и методом диффракции электронов.

А. Гватмей и Е. Канингем (Шарлоттесвилль, университет в Виргинии) исследовали изменение состояния грани монокристалла меди, катализировавшей реакцию между водородом и кислородом, и влияние посторонних атомов на каталитическую активность меди и на способность ее переходить во время процесса в порошкообразное состояние.

Вторая часть конференции была посвящена главным образом окисным катализаторам.

Доклад И. Картре (Сорбонна) был посвящен изучению влияния способов получения на текстуру гелей кремнекислоты. Варьируя концентрацию силиката в исходном растворе или подвергая гель действию различных химических агентов, можно получить гели различной текстуры. Так, сильно разбавленные растворы позволяют получить ксерогель, содержащий почти однородные поры. Концентрированные растворы приводят к образованию корпускулярной текстуры, растворы средней концентрации дают смешанные текстуры.

В. Гейкелом и Л. ван-Рейен изучили диэлектрические свойства некоторых полярных жидкостей, адсорбированных на геле кремнекислоты. Были изучены вода, метанол, метилэтилкетон, хлористый бензил, этиловый эфир и бензол. Авторы пришли к выводу, что в данном случае имеет место адсорбция по типу Вагнера; повышенная величина проницаемости массы при низких частотах не зависит от характера адсорбированной жидкости и ее количества. Авторы полагают, что это обстоятельство позволяет применить разработанный ими метод для характеристики текстуры адсорбента. В частности, они нашли, что в зернах того образца силикагеля, который служил для измерений, большинство пор пересекало зерно с одной стороны до другой.

Свойствам алюмогелей и алюмосиликатам были посвящены три доклада. В одном них, сделанном Ж. Эскар, рассматривался вопрос об изменении поверхности и пористи монтмориллонитовых глин в процессе активации кислотами и дегидратации. ло изучено также влияние природы обменивающихся катионов.

В докладе Маптен и Броман (Центральная государственная лаборатория химичей службы) были описаны результаты исследования соотношений между каталиеской активностью монтмориллонитов и степенью их обработки кислотой, а также яния на активность обменивающихся катионов.

Б. Имелик, М. Матье, М. Преттер и С. Тейхнер описали способ приготовления ойства аморфной гидроокиси алюминия. Вопрос о природе химических соединений алитически активных в алюмосиликатах, а также вопросы кинетики алюмосилиного катализа в связи с общими законами кинетики реакций в струе, были подно изложены в большом докладе Г. М. Панченкова.

М. Мага огласил также тексты докладов Г. К. Борескова «Каталитическая активть металлов в отношении реакции окисления водорода» и Г. М. Жабровой «Микроия поверхностных катализаторов и ее влияние на каталитическую активность», ивезенных Советской делегацией. Г. К. Боресков, изучая каталитическую активть различных металлов в реакции окисления водорода, нашел, что удельная акность данного металла не зависит от способа приготовления и определяется местом алла в периоде системы Менделеева. Г. М. Жаброва исследовала каталитическую ивность гетерогенных катализаторов с точки зрения теоритических экспозиций олы С. З. Рогинского.

Электронные проблемы катализа обсуждались на Конференции в связи со свойствами ализаторов полупроводникового типа. Г. Шваб и Ж. Блок (Мюнхен) изучали окисние окиси углерода на полупроводниках. Эти авторы показали, что каталитическая ивность окиси никеля и цинка по отношению к окислению окиси углерода знательно изменяется под влиянием добавления ионов различной валентности. В слу окиси никеля катализу благоприятствует увеличение концентрации положитех «дырок», а в случае окиси цинка — повышение концентрации квазисвободных электнов. На окиси никеля этапом, определяющим скорость процесса, будет хемосорбция иси углерода, действующей как донор электронов. На окиси цинка хемосорбирует кислород, функционирующий как акцептор электронов и в виде отрицательного на, реагирующий с газообразной окисью углерода.

Доклад Г. Натта (Италия, Милан) касался проблемы синтеза метанола. Автор следовал соотношение между структурой, активностью и константой равновесия орбции для смешанных катализаторов синтеза Р. Дэрри, В. Гарнер и Ж. Грэй исслевали изменение проводимости тонких слоев закиси меди, вызванное адсорбцией слорода. Изучалась энергия активации проводимости в различных условиях, кинека адсорбции и десорбции и изменение скорости адсорбции в зависимости от давния кислорода. В результате адсорбции кислорода образуются структурные деткты, диффундирующие в слой на значительную глубину.

Ж. Жермен изложил свои взгляды на связь между электронной структурой полуоводника и теорией активированной адсорбции. Полагая, что в механизме актививанной адсорбции существенную роль играет перенос электрона, Жермен вычисляет тенциальный барьер, соответствующий данному поверхностному заряду, рассматрия барьеры типа Шоттки и типа Мотта.

Б. Элсоп и Д. Доуден (Англия, Билингам) изучили разложение изопропанола на рии смешанных катализаторов, состоящих из окислов магния и алюминия и окислов нка и алюминия, и выяснили влияние, которое оказывает на активность отконение стехиометрического состава.

Ш. Торкар (Австрия, Грац) сообщил о результатах исследования соотношения между талитической активностью порошков и их проницаемостью для газа. Объектом следования служили порошки рутила, катализировавшие реакцию разложения рекиси водорода.

Л. Вейль (Гренобль) описал способ исследования текстуры катализатора при низких мпературах посредством исследования ферромагнитных свойств.

В работе Ж. Амиэля, Жермен Родье и Жоржа Родье было изучено изменение магтных свойств окиси алюминия, двуокиси кремния и двуокиси титана, обработанных створами солей переходных металлов. Эти исследования непосредственно связа с серией известных работ Селвуда.

И. Трамбуз, Л. де-Мургэ и М. Пэррен (Лион, Лаборатория прикладной химии, ководитель проф. Преттер) описали методы измерения различных форм кислотности юмосиликатных гелей, дающих возможность оценить величину кислотности по енстэду и Льюису.

П. Ле-Гофф (Нанси) сообщил о влиянии геометрических параметров, характеризуюих текстуру на скорость реакции.

Доклад Л. А. Николаева был посвящен связи между строением различных комексных соединений, меди, железа, цинка, кобальта и других металлов и их каталической активностью в окислительно-восстановительных реакциях. Было установно существование специфических структур, обладающих высокой каталитической тивностью.

В ходе общей дискуссии, состоявшийся в конце конференции, обсуждалась теория ансамблей Н. И. Кобозева (краткое сообщение о которой было сделано Л. А. Николаевым), а также исследования Доудэна. Какой-либо резолюции общего характера об итогах работы на конференции принято не было.

В целом доклады, представленные на Четвертое годичное собрание Французского физико-химического общества, а также взгляды, высказанные во время обсуждения этих докладов, несомненно представляют большой интерес для широких кругов советских химиков. Вместе с тем, поскольку из-за недостатка времени на этой конференции не обсуждались проблемы кинетики каталитических реакций, вопросы действия биокатализаторов, методы исследования катализаторов при помощи меченых атомов и другие важные разделы катализа, следует пожелать, чтобы в будущем программы работ международных химических конференций давали возможность химикам различных стран обмениваться мнениями и по этим вопросам.

Л. А. Николаев

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ КАТАЛИЗА И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИЗЫСКАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Доклад академика А. А. Баландина на Общем собрании Отделения химических наук АН СССР 30 марта 1955 г.

Центральной проблемой катализа является подбор катализаторов. Подобрать катализатор к заданной реакции — значит указать его состав и рецептуру приготовления, обеспечивающие его активность, избирательность и устойчивость, а также оптимальные условия работы (температура, давление и пр.).

Благодаря работам советских каталитиков значительно расширен круг известных каталитических реакций и катализаторов и открыты совершенно новые, ранее неизвестные группы контактных процессов. Выяснен ряд общих принципов, лежащих в основе каталитических явлений и выдвинуты оригинальные концепции, охватывающие значительную часть учения о катализе.

Однако, несмотря на эти достижения, широко используемые практикой и выдвинувшие теоретический катализ на одно из первых мест в мировой науке, закономерности подбора катализаторов попрежнему остаются невыясненными, и в силу того как у нас, так и за рубежом изыскание катализаторов ведется кропотливым эмпирическим путем с большой затратой средств и времени.

Отсюда понятен тот интерес, который проявила советская химическая общественность к выступлению крупнейшего специалиста в области катализа академика А. А. Баландина с докладом «Современное состояние проблемы катализа и теоретические основы изыскания катализаторов», состоявшемся 30 марта с. г. на Общем собрании Отделения химических наук Академии наук СССР.

В своем докладе А. А. Баландин осветил две стороны рассматриваемой проблемы: вопрос о дальнейшем развитии теории катализа и создание теоретических основ изыскания катализаторов.

Значение, которое сейчас придается разработке теории катализа и проблеме теоретического изыскания катализаторов, видно уже из того факта, что эта проблема включена Президиумом АН СССР в число важнейших проблем советской науки. В 1954 г. группой виднейших специалистов страны — А. А. Баландиным, Г. К. Боресковым, Б. А. Казанским, С. З. Рогинским и др. с участием представителей министерств — составлен план работ по проблеме «Научные основы подбора катализаторов». Для разработки плана в МГУ состоялось совещание с участием ученых Ленинграда, Украины и Кавказа. Работы по проблеме включены в планы ряда институтов. Для руководства работами при Президиуме АН СССР организован Ученый совет. Необходимо подчеркнуть ту поддержку, которую оказывает разработке проблемы промышленность, поскольку работы будут проводиться на материале практически важных реакций.

Каковы же пути решения проблемы? Существуют ли сейчас реальные предпосылки для создания теоретических основ изыскания катализаторов? Докладчик отвечает на это утвердительно.—Важным результатом проделанной работы,— говорит докладчик,— следует считать выделение узловой проблемы в катализе (подбор катализаторов) вместе с объединением для ее разрешения усилий всех каталитических школ. Вполне своевременно и осуществимо при современном уровне развития теории катализа создание теоретических основ подбора катализаторов. Однако успешное решение проблемы немыслимо без дальнейшего развития теории катализа.

В теории катализа имеется ряд школ и направлений. В соответствии с учением о послойном строении каталитического активного комплекса, развиваемым докладчиком, промежуточный комплекс состоит из ряда слоев: первого — носителя каталитически активных центров; второго — активных центров катлизатора; третьего — реагирующих атомов молекулы; четвертого — заместителей — групп атомов в молекуле, не принимающих участия в реакции, но влиящих на ее скорость; пятого — диффузионного слоя; шестого — слоя молекулярной адсорбции и поверхностной диффузии и седьмого — слоя газовой или жидкой фазы, где происходит объемная диффузия.

Рассмотрение существующих теорий катализа приводит к выводу, что различные теории занимаются изучением отдельных слоев промежуточного комплекса и взаимно дополняют друг друга. К первому слою относятся: теория пересыщения и модифицирования (С. З. Рогинский), мультиплетная теория (А. А. Баландин), влияние промоторов, носителей (Райдил, Тейлор); к второму слою — теория активных центров (Тейлор), изучение структуры этих центров (А. А. Баландин), теория ансамблей

(Н. И. Кобозев), изучение дырочных равновесий (Ф. Ф. Волькенштейн); изучение смешанных и сплавных катализаторов (Митташ, Шваб); к третьему слою — работы Сабатье и, особенно, мультиплетная теория (А. А. Баландин). Четвертый слой изучали исследователи, интересовавшиеся влиянием структуры молекул (Н. Д. Зелинский, Н. В. Лебедев, Эдкинс); пятый, шестой и седьмой слои, включающие в себя поверхностную и объемную диффузию, подробно рассматриваются в работах Боденштейна, Г. К. Борескова и др.

Из изложенного видно, что наиболее полно явления катализа отражены в мультиплетной теории, особенно подробно разработанной для слоев второго и третьего и отчасти первого и четвертого.

В последнее время намечается сближение точек зрения и выясняются общие принципы — контуры общей теории катализа, основанной на теории строения вещества.

Далее докладчик рассматривает вклад этих теорий в проблему подбора катализаторов и особенно подробно останавливается на развиваемой им мультиплетной теории катализа, поскольку эта теория уже сейчас намечает реальные пути решения проблемы.

Мультиплетная теория учитывает структурные и энергетические факторы в катализе. Теорией устанавливается определенное геометрическое соответствие между расположением атомных групп в реагирующих молекулах и расположением активных центров решетки катализатора, объединяемых в индексную группу. В промежуточном комплексе с атомами катализатора (k) соприкасаются только те атомы в реагирующих молекулах, между которыми перераспределяются валентные связи. Более удаленные части молекулы — заместители — лишь косвенно влияют на реакцию. Реакция AB + CD → AC + BD изобразится дублетными индексами *III* — *V*:

A C A—C
| |
B D B—D
I II

K
A • C
K• | | •K →
B • D
K
III

[K
A···C
K• ⋮ ⋮ •K
B···D
K]
IV

→ K
A—C
K• •K
B—D
K
V

где K — активные центры катализатора, III и V — стадии адсорбции и десорбции, а IV — промежуточный комплекс. Докладчик подчеркивает, что представление о якобы имеющем место в мультиплетной теории нарушении принципа детального равновесия (М. Я. Каган, В. А. Ройтер), вследствие несовмещения схем для прямой (I) и обратной (II) реакции, является ошибочным. Схемы I и II следует рассматривать в их совокупности, тогда они налагаются и получается схема III—V, где в дублетном индексе содержатся четыре атома катализатора, а промежуточный комплекс IV — один и тот же для прямой и обратной реакции, вследствие чего катализ — микроскопически обратим.

Существование в мультиплетной теории структурного соответствия позволяет отбирать катализаторы по их структуре. Так, теоретическим путем были указаны катализаторы для дегидрогенизации шестичленных циклов и, в частности, предсказана каталитическая активность рения для дегидрогенизации циклогексана. Другим примером подтверждения структурной стороны мультиплетной теории является установление факта, что увеличение параметра решетки окислов способствует дегидратации спиртов, а уменьшение — их дегидрогенизации. В этом отношении исследованы окислы V, Nb, Ta. Большое число подтверждений теории найдено в материале органического катализа.

На основании учета энергий связей внутри молекул и связей с катализатором теория формулирует энергетические требования к протекающему каталитическому процессу, что приводит к широко оправдавшемуся на опыте принципу энергетического соответствия мультиплетной теории. Этот принцип получил свое развитие в методе «вулканообразных» кривых, разработанном докладчиком в 1946 г. и имеющем самое непосредственное отношение к создаваемой теории подбора катализаторов. Метод основан на следующих простых представлениях.

Если энергетический барьер образования промежуточного комплекса по реакции AB + CD → AC + BD равен

$$E' = -Q_{AB} - Q_{CD} + q, \qquad (1)$$

тогда энергия распада комплекса E'' будет

$$E'' = Q_{AC} + Q_{BD} - q, \qquad (2)$$

где Q — энергия, требуемая для разрыва связей AB и CD и выделяющаяся при образовании связей AC и BD, q — адсорбционный потенциал катализатора, численно равный сумме объемных энергий связей атомов индексной группы с катализатором, находимых из термохимических или спектроскопических данных, и некоторой величины —

5лимационного члена λ, определяемого степенью ненасыщенности активных центров талализатора:

$$q = Q_{A_K} + Q_{B_K} + Q_{C_K} + Q_{D_K} + \lambda$$

и

$$q = q_0 + \lambda.$$

ак показано недавно докладчиком, для квазинеоднородных поверхностей степень насыщенности зависит не от природы молекул, а от природы, числа и ориентации омов катализатора, соседних с активными центрами, т. е. зависит от промоторов генезиса.

Уравнения (1) и (2) имеют исключительное значение для подбора катализаторов. кладывая на графике энергию образования E' или разложения E'' мультиплетного мплекса как функцию адсорбционного потенциала q, получим две пересекающиеся д углом 90° прямые, координаты точки пересечения которых определяются величими энергий связей между атомами в реагирующих молекулах. Таким образом положение на графике «вулканообразной» ломаной определяется лишь природой реакции, не зависит от природы катализатора. Наименьший энергетический барьер реакции соответствует величине ординаты вершины ломаной, чему также отвечает оптимальная ергия адсорбции q для данного катализатора, равная численно полусумме энергий язей AB + BD + AC + DC. Эти условия и определяют выбор наиболее активного тализатора. Чем дальше отстоит q от этого оптимума, тем больше будет высота энергического барьера реакции. Минимум энергетического барьера реакции и оптимум ергии адсорбции, и составляют существо принципа энергетического соответствия льтиплетной теории.

В точке максимума «вулканообразной» ломаной истинная энергия активации акции равна $^3/_4$ энергии образования мультиплетного комплекса. Измеряя на опыте ергию активации, можно найти величину энергетического барьера E' и узнать, ляется ли данный катализатор оптимальным, или его активность может быть пошена, что имеет огромное практическое значение. Следовательно, повысить активсть катализатора можно путем изменения величины адсорбционного потенциала q риацией методов приготовления, внося в катализатор примеси, промоторы, носители, гласно теории С. З. Рогинского. Из сказанного ясно, насколько важно накопление ытного материала по энергиям связей.

В 1954 г. в Лаборатории докладчика (А. А. Толстопятова, В. А. Ферапонтов, Р. Коненко, П. Тетени) получен ряд новых экспериментальных данных, подтверждающих принцип энергетического соответствия мультиплетной теории. Из энергии тивации дегидрогенизации углеводородов и спиртов и дегидратации спиртов вычиены энергии связей H — K, C — K и O — K с катализаторами (окислы Cr, Mo, W, , Zr, Th и др.). На основании найденных величин Q_{HK}, Q_{CK} и Q_{OK} построены в масабе «вулканообразные» кривые, и показано, в каких случаях активность катализара может быть повышена. Следует отметить, что энергии активации для индексх групп с различными заместителями близки, что свидетельствует об одинаковой иентации молекул при катализе. Величины энергии связей для молекул с различми заместителями близки: небольшой разброс объясняется влиянием способа приговления катализатора (влияние сублимационного члена λ). Величины Q_{HK} и Q_{CK} изки к термохимическим значениям, тогда как Q_{OK} оказывается весьма чувстви льной к изменению состава и природы катализатора и не совпадает с термохимиским значением. Подобные влияния обнаружены и в случае энергии связи Q_{NK}, йденной из кинетических данных по дегидрогенизации аминов на ThO_2 . А. Васюнина), причем $Q_{CK} < Q_{NK} < Q_{OK}$. Метод вулканообразных» кривых позляет решать и симметричную задачу подбора — нахождение реакций, катализуех данным катализатором. Докладчик подробно остановился на выполненном невно им совместно с А. А. Пономаревым сравнении расчета с опытными данными я гидрирования фурановых производных на Ni. Проведение подробного расчета азалось возможным ввиду того, что соответствующие энергии связей с Ni были вестны. Это позволило вычислить энергетические барьеры реакции в фурановом ду: гидрогенизации алифатической связи (6 ккал), карбонильной связи (5 ккал), рвой двойной связи в фурановом цикле (~ 3 ккал), циклизации C — O связи 2 ккал), гидрогенолиза C — O связи (—1 ккал) и гидрогенолиза C — C связи 42 ккал). В большом числе случаев (около 100), за редким исключением, эта следовательность разрыва связей блестяще подтвердилась, что следует рассматвать как новое доказательство правильности мультиплетной теории. В заключение клада А. А. Баландин обращает внимание на необходимость интенсификации работ области теоретического изыскания катализаторов и всемерной концентрации усий работников всех каталитических направлений на этой чрезвычайно важной облеме.

В прениях по докладу А. А. Баландина выступили члены ОХН АН СССР и руководители лабораторий ведущих институтов Москвы и Ленинграда. М. М. Дубинин, едседательствовавший на Собрании, отметил, что докладчик сосредоточил основное

внимание на работах своей школы, что вполне естественно в начальный период развития проблемы, когда комплексные работы только начинаются.

Я. Т. Эйдус подчеркнул тесную связь мультиплетной теории с другими направлениями в катализе и указал, что в дальнейшем мультиплетная теория А. А. Баландина явится центром, способным объединить все теории катализа. При разработке основ подбора особое внимание нужно уделить реакциям, промежуточным между гетерогенным и гомогенным катализом, не укладывающимся в рамки мультиплетной теории, а также изучению промотирования и активирования катализаторов.

М. И. Темкин остановился на энергетической стороне мультиплетной теории. Он отметил, что хотя в общем виде скорость реакции не может быть выражена через термодинамические величины, каковыми являются энергии связей, однако для случаев протекания реакции вблизи и вдали от равновесия метод, основанный на принципе энергетического соответствия, может оказаться весьма плодотворным. Расчет, выполненный М. И. Темкиным, и использованные прямые методы определения энергий связей путем изучения равновесий приводят к энергетическим соотношениям, аналогичным вытекающим из мультиплетной теории.

С. З. Рогинский обратил внимание на то, что при разработке теории подбора нужно выделить вопрос о селективности катализаторов. В выяснении закономерностей кислотно-щелочных и электронных свойств катализаторов большую роль призвана сыграть периодическая система. Нужно провести систематическое изучение в сравнимых условиях ряда элементов и соединений, не исследованных еще в каталитическом отношении. Особое внимание должно быть уделено вопросу о влиянии добавок к катализаторам, так как часто ничтожные примеси резко изменяют каталитические свойства.

Г. К. Боресков отметил чрезвычайную важность разработки проблемы подбора для практики, так как даже частичное ее решение будет способствовать большому прогрессу химической промышленности. Поэтому целесообразно развивать все направления в теории катализа, способствующие разработке проблемы. Весьма многообещающим кажется выявление закономерностей, связывающих удельную активность с химическим составом катализатора. Необходимо также всемерно способствовать применению в катализе метода меченых атомов, а также усилить работу по подбору многокомпонентных катализаторов для сложных реакций.

В. В. Воеводский остановился на путях экспериментального подтверждения цепной теории гетерогенного катализа путем доказательства существования поверхностных цепей. Первоочередной задачей в этом отношении явятся выяснение свойств поверхностных промежуточных соединений и установление длины поверхностной цепи. Полученные результаты определят место цепной теории гетерогенного катализа среди других направлений.

А. Н. Теренин обрисовал пути определения энергий связей атомов на поверхности катализаторов спектроскопическим путем и обратил внимание на трудности, встречающиеся при применении вибрационной инфракрасной спектроскопии. В дальнейшем весьма перспективным кажется применение более совершенных методов инфракрасной спектроскопии, особенно в области исследования комплексных соединений. Необходимо развивать работы также в области биокатализа, особенно на модельных реакциях.

В заключительном слове А. А. Баландин призвал представителей всех каталитических направлений и школ объединить свои усилия для быстрейшего разрешения проблемы теоретических основ изыскания катализаторов.

Е. И. Клабуновский

СОДЕРЖАНИЕ

Дискуссии

Письма в редакцию

Хроника

Цена 18 руб.